**รายงานฉบับสมบูรณ์**

# โครงการออกแบบระบบผลิตไฮโดรเจนซึ่งใช้วัตถุดิบที่สามารถหาได้ในประเทศไทยเป็นสารตั้งต้นได้อย่างมีประสิทธิภาพเพื่อใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

**โดย ดร. นวดล เหล่าศิริพจน์ และคณะ**

**ธันวาคม 2548**

ห้องสมุด

สัญญาเลขที่ MRG4780

**รายงานฉบับสมบูรณ์**

# โครงการออกแบบระบบผลิตไฮโดรเจนซึ่งใช้วัตถุดิบที่สามารถหาได้ในประเทศไทยเป็นสารตั้งต้นได้อย่างมีประสิทธิภาพเพื่อใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง


| คณะผู้วิจัย | สังกัด |
|---|---|
| 1. ดร. นวดล เหล่าศิริพจน์ | บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้า ธนบุรี |
| 2. รศ.ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ | คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย |


สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และสกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

# สารบัญ


หน้า

**บทคัดย่อ** 1

**หน้าสรุปโครงการ** 4

**เนื้อหางานวิจัย** 7

**บทที่ 1 เทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิง** 9

1.1 เทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิง 9

1.2 ทฤษฎีและหลักการโดยรวมของเทคโนโลยีที่มีความเกี่ยวข้อง 11

1.2.1 กระบวนการความร้อน (Thermal Process) 11

1.2.1.1 กระบวนการปฏิรูปด้วยไอน้ำ (Steam Reforming) 11

1.2.1.2 กระบวนการปฏิรูปด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ 12

1.2.1.3. กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial Oxidation) 13

1.2.1.4. กระบวนการร่วมระหว่างการปฏิรูปด้วยไอน้ำกับออกซิเดชันบางส่วน 14

**บทที่ 2 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง** 17

2.1 เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง 17

2.2 ข้อจำกัดในเชิงเทคนิค และเชิงเศรษฐศาสตร์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง 22

2.3 สถานภาพของระดับความก้าวหน้าด้านเทคนิคของ Technology 25

**บทที่ 3 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง** 26

3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง 26

**บทที่ 4 ขั้นตอนการทดลอง** 30

4.1 การเตรียมระบบที่ใช้ในการทดลอง 30

4.2 กระบวนการในการทดลอง 36

4.3 การคำนวณผลที่ได้จากการทดลอง 37

4.4 การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 38

**บทที่ 5 การผลิตไฮโดรเจนจากสารตั้งต้นที่มีองค์ประกอบเป็นมีเทน** 39
5.1 การทดลองเบื้องต้นเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง 39
5.2 การศึกษาศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการรีฟอร์มิ่งมีเทนด้วยน้ำ 40
5.2.1 ผลของมีเทนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง 40
5.2.2 ผลของน้ำต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง 41
5.2.3 ผลของไฮโดรเจนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง 42
5.2.4 ผลของออกซิเจนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง 43
5.3 การใช้ $CeO_2$ ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง 46
5.3.1 ผลของมีเทนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$ 46
5.3.2 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$ 46
5.3.3 ผลของไฮโดรเจนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$ 47
5.3.4 ผลของการเติมคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$ 48
5.3.5 ผลของออกซิเจนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$ 48

**บทที่ 6 การศึกษาผลของชนิดเชื้อเพลิงที่ป้อนต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา** 50
6.1 การศึกษาผลการดูดซับก๊าซมีเทนโดยใช้กระบวนการ Temperature Program Methane Absorption (TPMA) 51
6.2 การศึกษาหาปริมาณการเกิด Carbon formation โดยกระบวนการ Temperature Program Oxidation (TPO) 52
6.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิด Carbon formation 52
6.4 การศึกษาการเกิด Carbon formation เมื่อใช้เชื้อเพลิงป้อนชนิดต่าง ๆ กัน 53
6.5 ผลของอัตราส่วนน้ำต่อเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน ($CH_4$ , $CH_3OH$ และ $C_2H_5OH$ ) ที่มีผลต่อการเกิด Carbon formation 55

**บทที่ 7 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำ (Ethanol Steam Reforming)** 56
7.1 การดำเนินการทดลองเพื่อศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำ 57

7.1.1 การรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำ โดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา (Homogeneous reaction) 57
7.1.2 ศักยภาพในการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Al_2O_3$ และตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/CeO_2$ 58

**บทที่ 8 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยน้ำ (Methanol Steam Reforming)** **61**
8.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยน้ำ (Methanol Steam Reforming Process) การเตรียม $CeO_2$ เพื่อใช้ในงานวิจัยนี้ 61
8.2 ผลการทดลองเพื่อศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยน้ำ 63

**บทที่ 9 กระบวนการรีฟอร์มมิ่งก๊าซหุงต้มด้วยน้ำ** **67**
9.1 ศึกษาศักยภาพของ $CeO_2$ ต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง LPG ด้วยน้ำ 67
9.2 ศึกษาศักยภาพของ $CeO_2$ ต่อกระบวนการ Autothermal reforming of LPG 71

**บทที่ 10 การออกแบบระบบรีฟอร์มเมอร์รูปแบบใหม่** **74**
10.1การออกแบบระบบรีฟอร์มเมอร์ 74
10.2การดำเนินการเพื่อศึกษาผลของการใช้เมมเบรนในระบบรีฟอร์มเมอร์ 75
10.2.1 การพัฒนาโมเดลของระบบรีฟอร์มเมอร์ปรกติ (Fixed bed model) 75
10.2.2 การพัฒนาโมเดลของระบบรีฟอร์มเมอร์ที่ใช้เมมเบรน 76

**เอกสารอ้างอิง** **79**
**สิ่งที่ได้รับ (Output) จากโครงการ** **81**
**ภาคผนวก** **83**

# บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ค้นพบว่า $CeO_2$ สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งได้อย่างหลากหลายและมีประสิทธิภาพ ซึ่งจากผลการดำเนินงานทดลองพบว่าการใช้สาร $CeO_2$ เป็นตัวรองรับ (Support) และสารเติมแต่ง (Promoter) สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดีทั้งในแง่เสถียรภาพและศักยภาพเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไปเช่น $Ni/Al_2O_3$ [1,2,3,4] สาเหตุดังกล่าวเนื่องมาจากสาร $CeO_2$ มีคุณสมบัติรีดอกซ์สูงมากดังนั้นระหว่างกระบวนการรีฟอร์มมิ่งนอกจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิลแล้วจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างสารไฮโดรคาร์บอนและออกซิเจน (lattice oxygen) บนผิวของ $CeO_2$ ขึ้นด้วย และในบรรดาปฏิกิริยารีดอกซ์เหล่านั้น ปฏิกิริยารีดอกซ์ของมีเทนและคาร์บอนมอนอกไซด์กับออกซิเจนบนผิวของ $CeO_2$ ($CH_4 + O_x = CO + H_2 + O_{x-1}$ และ $CO + O_x = CO_2 + O_{x-1}$) จะช่วยป้องกันการเกิดการฟอร์มตัวของคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจากกระบวนการสลายตัวของมีเทน($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$) และกระบวนการ ($2CO \rightarrow C + CO_2$) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักที่ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีปริมาณของสารออกซิแดนซ์เช่น น้ำหรือคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบต่ำ

นอกจากนั้นในงานวิจัยโครงการนี้ยังค้นพบว่า $CeO_2$ ที่เตรียมขึ้นให้มีอนุภาคระดับนาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวสูงกว่าปรกติ (nanocomposite high surface area ceria) จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ของสารตั้งต้นชนิดต่างๆ เช่นมีเทน ก๊าซหุงต้ม (โพรเพน + บิวเทน) [5] เมทานอล [6] และเอทานอล [7,8] โดยจะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพในช่วงอุณหภูมิเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง [3] ซึ่งงานวิจัยในโครงการนี้ได้ทำการศึกษาจลศาสตร์ (Kinetics) ของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งบนตัวเร่งปฏิกิริยา nanocomposite high surface area ceria อย่างละเอียดโดยการเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นและตัวออกซิแดนซ์ชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ซึ่งจากการทดลองพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะแปรผันตามความเข้มข้นของสารไฮโดรคาร์บอนตั้งต้นแต่จะไม่ขึ้นกับความเข้มเข้นของสารออกซิแดนซ์ ซึ่งจากการค้นพบดังกล่าวทำให้สามารถสรุปได้ว่ากลไกทางเคมี (Chemical Mechanism) ของการรีฟอร์มสารตั้งต้นชนิดต่างๆ บนผิวของ nanocomposite high surface area ceria มีลักษณะใกล้เคียงกันคือการแตกสลายโมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนอย่างช้าๆ ในขณะที่การออกซิเจน (lattice oxygen) บนผิวของ $CeO_2$ ที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยากับสารไฮโดรคาร์บอนจะถูกแทนที่ได้อย่างรวดเร็วจากแหล่งของธาตุออกซิเจนที่มาจากภายนอก เช่น น้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์

# Abstract

Cerium Oxide or ceria ($CeO_2$) was found to be useful for the reforming processes. By applying this material as support and promoter, the catalyst provides significantly higher reforming reactivity and excellent resistance toward carbon deposition compared to conventional $Ni/Al_2O_3$ [1,2,3,4]. These enhancements are due to the high redox property of $CeO_2$. During the reforming processes, in addition to the reaction on metallic catalyst surface, the redox reactions between the gaseous components in the system and the lattice oxygen (Ox) take place on ceria surface. Among these reactions, the rapid redox reactions of carbon compounds such as $CH_4$, and CO with lattice oxygen ($CH_4 + O_x = CO + H_2 + O_{x-1}$ and $CO + O_x = CO_2 + O_{x-1}$) can prevent the formation of carbon species from the methane decomposition ($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$) and Boudard reactions ($2CO \rightarrow C + CO_2$) even at low inlet steam and carbon dioxide concentrations.

Surprisingly, nanocomposite high surface area ceria ($CeO_2$ (HSA)), synthesized by a surfactant-assisted approach, was observed to be an excellent catalyst for the reforming of methane, LPG [5], methanol [6], and ethanol [7,8] producing $H_2$ and CO under Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) conditions [3]. Regarding the intrinsic reaction kinetics over $CeO_2$ (HSA), the reforming rate over this catalyst is proportional to the methane partial pressure and the operating temperature. Carbon dioxide presents weak positive impact on the methane conversion, whereas steam concentration seems to be independent of the rate. The adding of carbon monoxide and hydrogen inhibit the reforming rate. The activation energies and reforming rates under the same methane concentration for $CeO_2$ toward the dry reforming are almost equal to the steam reforming. This result suggests the similar reaction mechanisms for both the steam reforming and the dry reforming over $CeO_2$; i.e., the dry reforming rate is governed by the slow reaction of adsorbed methane, or surface hydrocarbon species, with oxygen in $CeO_2$, and a rapid gas-solid reaction between $CO_2$ and $CeO_2$ to replenish the oxygen.

[1] N. Laosiripojana, and S. Assabumrungrat, Methane steam reforming over $Ni/Ce\text{-}ZrO_2$ catalyst: Influences of $Ce\text{-}ZrO_2$ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics, **Applied Catalysis A: General**, 290 (2005) 200-211

[2] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, and S. Assabumrungrat, Synthesis gas production from dry reforming of methane over $CeO_2$ doped $Ni/Al_2O_3$: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation, **Chemical Engineering Journal**, 112 (2005) 13-22

[3] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, Catalytic Dry Reforming of Methane over High Surface Area Ceria, **Applied Catalysis B: Environmental**, 60 (2005) 109–118

[4] N. Laosiripojana, W. Sangtongkitcharoen and S. Assabumrungrat, "Catalytic steam reforming ethane and propane over $CeO_2$-doped $Ni/Al_2O_3$ at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox properties of doping $CeO_2$", **Fuel**, 85 (2006) 323-332

[5] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, "Hydrogen production from the steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria at SOFC temperature", **Journal of Power Sources**, In Press

[6] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, "The effect of specific surface area on the activity of nano-scale ceria catalysts for methanol decomposition with and without steam at SOFC operating temperatures", **Chemical Engineering Science**, In Press

[7] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, "Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area $CeO_2$: The role of $CeO_2$ as an internal pre-reforming catalyst", **Applied Catalysis B: Environmental**, revised

[8] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, "Reactivity of high surface area $CeO_2$ synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam", Submitted **to Chemical Engineering Journal**

# หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)
# ทุนเพิ่มขีดความสามารถด้านการวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ (MRG4780166)

1. **ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)** การออกแบบระบบผลิตไฮโดรเจนซึ่งใช้วัตถุดิบที่สามารถหาได้ในประเทศไทยเป็นสารตั้งต้นได้อย่างมีประสิทธิภาพเพื่อใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง

**(ภาษาอังกฤษ)** Design of hydrogen production unit (Reformer) based on the feedstock available in Thailand for application in SOFC

2. **หัวหน้าโครงการ** นายนวดล เหล่าศิริพจน์
(Mr. Navadol Laosiripojana)
**คุณวุฒิ** ปริญญาเอก (Ph.D.)
**ตำแหน่ง** อาจารย์
**หน่วยงานที่สังกัด** บัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
91 ถนนประชาอุทิศ บางมด ทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140
**โทรศัพท์** (02)-8729014 (4146)
**Email** navadol_l@jgsee.kmutt.ac.th

3. **หลักการและเหตุผลของงานวิจัย**

ในปัจจุบันปรากฏการณ์เรือนกระจกเป็นปัญหาที่สำคัญอย่างหนึ่งของโลก กระบวนการเผาไหม้ (Combustion Process) ถูกใช้อย่างแพร่หลายเพื่อผลิตพลังงานในรูปแบบต่างๆ ถึงแม้ว่ากระบวนการนี้จะสามารถผลิตพลังงานออกมาได้อย่างมีประสิทธิภาพด้วยต้นทุนที่ต่ำ ข้อเสียสำคัญของการใช้กระบวนการนี้เพื่อผลิตพลังงานคือการมีก๊าซเสียออกจากกระบวนการนี้จำนวนมากเช่น NOx หรือ COx เป็นต้น ซึ่งก๊าซเสียเหล่านี้เองที่ส่งผลต่อปรากฏการณ์เรือนกระจก หนทางที่จะแก้ไขซึ่งมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องและกว้างขวางในปัจจุบันคือการใช้เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เข้าแทนที่ในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้ไฮโดรเจนซึ่งไม่มีองค์ประกอบของคาร์บอนอยู่เป็นเชื้อเพลิง เซลล์เชื้อเพลิงเป็นเทคโนโลยีสะอาดซึ่งเพิ่งถูกพัฒนามาไม่นานมานี้ การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นไม่ใช่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ ดังนั้นก๊าซเสียถูกปล่อยออกมาจะมีปริมาณต่ำกว่าก๊าซเสียปล่อยจากเครื่องยนต์สันดาปภายในมาก

งานวิจัยในโครงการนี้เป็นงานที่ทำต่อเนื่องมาจากงานวิทยานิพนธ์ปริญญาเอกของผู้เขียน รวมถึงงานวิจัยที่เคยทำรับทำให้กับบริษัท Rolls-Royce ที่ประเทศอังกฤษ ซึ่งเกี่ยวข้องการการศึกษาการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) ซึ่งมีกระบวนการปฏิรูปน้ำด้วยมีเทน (Methane Steam Reforming) เพื่อผลิตไฮโดรเจนอยู่ภายใน (Internal Reforming Operation) การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งในลักษณะนี้จะทำการรวมหน่วยผลิตไฮโดรเจน (Reformer) ซึ่งปฏิกิริยาภายในเป็นแบบดูดความร้อน กับหน่วยเซลล์เชื้อเพลิงหลักซึ่งมีปฏิกิริยาคายความร้อนอยู่ภายในไว้ด้วยกัน เพื่อประโยชน์ในการแลกเปลี่ยนความร้อนซึ่งกันและกันและลดปริมาณพลังงานที่ต้องป้อนให้ อย่างไรก็ตามการรวมกันของสองหน่วยนี้ไม่ใช่เรื่องง่ายเนื่องจากโดยปรกติแล้วจะเกิดความเหลื่อมล้ำกันระหว่างความต้องการพลังงานที่สูงของหน่วยผลิตไฮโดรเจน กับพลังงานที่สามารถปล่อยออกมาได้ของหน่วยเซลล์เชื้อเพลิงหลัก ความเหลื่อมล้ำของพลังงานนี้ทำให้เกิดไม่คงที่ของอุณหภูมิภายในตัวเซลล์ โดยอุณหภูมิจะต่ำมากในบริเวณทางเข้าของหน่วยผลิตไฮโดรเจน และส่งผลให้เกิดการแตกร้าวของวัสดุที่ใช้ได้ วิธีการแก้ปัญหานี้ทำได้โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ที่มีความว่องไวต่อกระบวนการปฏิรูปน้อยลง เพื่อลดความต้องการพลังงานที่สูงของหน่วยผลิตไฮโดรเจน แต่มีความเสถียรและความต้านทานการเกิดคาร์บอนที่ผิวสูง

สืบเนื่องจากงานวิจัยในช่วงปริญญาเอกซึ่งทำการวิจัยถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบออกไซด์ต่อกระบวนการปฏิรูปน้ำโดยใช้มีเทน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้เป็นทางเลือกที่ดีสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็งซึ่งมีกระบวนการปฏิรูปน้ำเพื่อผลิตไฮโดรเจนอยู่ภายใน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ที่มีความว่องไวต่อกระบวนการปฏิรูปต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันในเชิงพานิชย์ในปัจจุบัน (เช่น นิเกิล) และมีความต้านทานการเกิดคาร์บอนที่ผิว (Carbon formation) สูงกว่ามาก แต่ปัญหาใหญ่ของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบออกไซด์หากต้องการแปรรูปเชื้อเพลิงตัวอื่นเป็นไฮโดรเจนแทนมีเทนเช่น ก๊าซธรรมชาติซึ่งมีส่วนประกอบของสารไฮโดรคาร์บอนตัวอื่นๆ อยู่ด้วย (เช่น อีเทน โพรเพน และบิวเทน) เอทานอล หรือ เมทานอลแล้วความว่องไวต่อกระบวนการปฏิรูปอาจจะต่ำเกินไป และส่งผลให้สารไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ที่เหลือจากปฏิกิริยาการปฏิรูป (Reforming) เข้าไปยังส่วนหลักของเซลล์เชื้อเพลิงและส่งผลให้ปริสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ซึ่งในทางปฏิบัติแล้วเชื้อเพลิงเหล่านี้น่าจะถูกใช้ในงานจริงมากกว่าการใช้มีเทนหรือไฮโดรเจน เนื่องจากสามารถหาได้ทั่วไป และราคาถูก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงดำเนินการขึ้นเพื่อพัฒนาและปรับปรุงชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยารวมถึงกระบวนการที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากวัตถุดิบชนิดต่างๆ

อนึ่งประเทศไทยมีข้อได้เปรียบของการใช้เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงคือเรามีเชื้อเพลิงที่สามารถใช้งานร่วมกับเทคโนโลยีดังกล่าวเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้ามากมาย อาทิเช่น ก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ (Biogas) ก๊าซจากกระบวนการชีวมวล (Synthesis Gas from Biomass Pyrolysis and Gasification) หรือแม้แต่ไบโอเอทานอล หากสามารถสร้างเทคโนโลยีในการเปลี่ยนวัตถุดิบดังกล่าวไปเป็นไฮโดรเจนเพื่อใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงได้ ถึงแม้ในอนาคตเราต้องซื้อเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงจากต่างประเทศเข้ามา จะเป็นการลดต้นทุนของประเทศชาติอย่างมากมาย ในอนาคตอันใกล้ เทคโนโลยีไฮโดรเจน และเซลล์เชื้อเพลิงจะมีการ

พัฒนาจนใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์อย่างแพร่หลายแน่นอน โดยมีปัญหาการขาดแคลน Conventional Fuel และปัญหาสิ่งแวดล้อมเป็นแรงผลักดัน แต่เนื่องจากปัญหา สำคัญของประเทศไทยคือศักยภาพของการพัฒนาเทคโนโลยีดังกล่าวในประเทศยังไม่สามารถทัดเทียมได้กับต่างประเทศ สิ่งที่ควรดำเนินการในระยะแรกคือพยายามพัฒนาสิ่งที่น่าจะมี Potential ในการดำเนินการมากที่สุด หรือการใช้ประโยชน์จากสิ่งที่มีอยู่ให้มากที่สุด นั่นคือตัว Resource นั่นเอง การพัฒนาระบบผลิตไฮโดรเจนนั้นจะช่วยให้ประเทศไทยสามารถลดต้นทุนของการใช้เทคโนโลยีลงได้หากมีการใช้งานจริงในอนาคต อีกทั้งประสิทธิภาพการใช้งานของก๊าซธรรมชาติในการผลิตไฮโดรเจน และกระแสไฟฟ้าจะสูงกว่าการนำเทคโนโลยีจากต่างประเทศมาใช้อย่างแน่นอน เนื่องจากคุณสมบัติที่แตกต่างกันของวัตถุดิบในแต่ละประเทศ เช่นในกรณีก๊าซธรรมชาติของประเทศไทยซึ่งมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์สูงมากเมื่อเทียบกับประเทศอื่นๆ การเลือกสภาวะของระบบผลิตไฮโดรเจน และการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เพื่อให้สามารถผลิตไฮโดรเจนให้ได้มากที่สุดจะแตกต่างกับเทคโนโลยีการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากก๊าซธรรมชาติที่มีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์อยู่น้อย เป็นต้น

อนึ่งผลที่ได้จากการทดลองในช่วง 2 ปีจึงได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ในวรสารระดับนานาชาติ (International Journal) 6 ฉบับ และอยู่ในระหว่างการแก้ไข (Revised) 1 ฉบับ อยู่ในระหว่างการพิจารณา (Submitted) 1 ฉบับ นอกจากนั้นยังถูกเผยแพร่ในการประชุมระดับนานาชาติ (International Conference) 7 ฉบับ ดังแสดงรายละเอียดในตอนท้ายของรายงาน

# เนื้อหางานวิจัย

**<u>บทนำ</u>**

วัตถุประสงค์หลักของโครงการนี้คือการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูง (High Temperature Fuel Cells) โดยใช้วัตถุดิบที่สามารถหาได้ในประเทศไทยเช่นก๊าซธรรมชาติ ก๊าซชีวภาพ ก๊าซหุงต้ม เอทานอล และเมทานอล ซึ่งการดำเนินงานวิจัยในช่วง 2 ปีที่ผ่านมานั้น ผู้วิจัยได้สร้างหน่วยผลิตไฮโดรเจน (Hydrogen Production Testing Unit) ในระดับ Lab-scale และศึกษาถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ซึ่งใช้เทคโนโลยีนาโน (Nano-technology) เข้าช่วยในการเตรียมนั้นคือ Nano-composite $CeO_2$ (HSA: High Surface Area) และ Ni/Ce-$ZrO_2$ รวมถึง $CeO_2$-doped Ni/$Al_2O_3$ เพื่อทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่ในเชิงพาณิชย์เช่น Ni/$Al_2O_3$ โดยการเปรียบเทียบดังกล่าวได้ทำการเปรียบเทียบถึงเสถียรภาพ (Stability) และศักยภาพ (Activity) ในการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งประเภทต่างๆ เช่น Steam Reforming, Dry Reforming, Autothermal Reforming, Partial Oxidation, และ Cracking นอกจากนั้นยังทำการศึกษาถึง Kinetics ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ที่เตรียมขึ้นมาด้วย โดยในช่วง 2 ปีที่ผ่านมาทางผู้วิจัยได้ดำเนินการใช้วัตถุดิบชนิดต่างๆ เพื่อผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งประเภทต่างๆ ดังนี้

- ใช้มีเทนเป็นสารตั้งต้น และใช้กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำ (Steam Reforming) และกระบวนการ Autothermal Reforming เป็นปฏิกิริยาหลักเพื่อศึกษาถึงคุณสมบัติ Kinetics ของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-$ZrO_2$ เปรียบเทียบกับ Ni/$Al_2O_3$
- ใช้ก๊าซชีวภาพ (มีเทน + คาร์บอนไดออกไซด์) เป็นสารตั้งต้น และใช้กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry Reforming) เป็นปฏิกิริยาหลัก บนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ (HSA) เปรียบเทียบกับ Ni/$Al_2O_3$
- ใช้อีเทน และโพรเพน (ซึ่งเป็นองค์ประกอบในก๊าซธรรมชาติ) เป็นสารตั้งต้น และใช้กระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำ (Steam Reforming) เป็นปฏิกิริยาหลัก บนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$-doped Ni/$Al_2O_3$ เปรียบเทียบกับ Ni/$Al_2O_3$
- ใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น และใช้กระบวนแตกตัว (Cracking) และกระบวนการออกซิไดซ์บางส่วน (Partial Oxidation) เป็นปฏิกิริยาหลักบนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ (HSA) เปรียบเทียบกับ Ni/$Al_2O_3$
- ใช้ก๊าซหุงต้มเป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำและกระบวนการ Autothermal Reforming บนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ (HSA)

- ใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำ บนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ (HSA) + $Ni/Al_2O_3$

ซึ่งจากผลการดำเนินงานทดลองพบว่าการใช้สาร $CeO_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือเป็นตัว Support และตัว Promoter สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไฮโดรเจนได้เป็นอย่างดีเมื่อเปรียบเทียบกับ $Ni/Al_2O_3$ ซึ่งมีการใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน ซึ่งการใช้สาร $CeO_2$ ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งถึงเป็นเรื่องใหม่ ดังนั้นผลที่ได้จากการทดลองในช่วง 2 ปีจึงได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (International Journal) 6 ฉบับ และอยู่ในระหว่างการแก้ไข (Revised) 1 ฉบับ อยู่ในระหว่างการพิจารณา (Submitted) 1 ฉบับ นอกจากนั้นยังถูกเผยแพร่ในการประชุมระดับนานาชาติ (International Conference) 7 ฉบับ ดังแสดงรายละเอียดในตอนท้ายของรายงาน

อนึ่งเนื้อหางานวิจัยที่จะนำเสนอประกอบด้วยการรวบรวมข้อมูลด้านงานวิจัยในอดีตที่มีความเกี่ยวข้องกับเทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจน (บทที่ 1) และเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง (บทที่ 2) โดยกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจะเน้นหลักไปที่กระบวนการรีฟอร์มมิ่งซึ่งมีการศึกษาวิจัยกันอย่างแพร่หลายเนื่องจากเป็นกระบวนการที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพมากที่สุดในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหรือก๊าซธรรมชาติ หลังจากนั้นจึงนำเสนอขั้นตอนและวิธีการดำเนินการวิจัยอันประกอบด้วยการสร้างระบบที่ใช้ในการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา (Reforming Catalyst) เพื่อรีฟอร์มสารไฮโดรคาร์บอนไปเป็นไฮโดรเจน (บทที่ 3-4) รวมถึงแสดงผลของการทดลองที่ได้ดำเนินการไปซึ่งจะมุ่งเน้นไปที่การทดสอบเสถียรภาพ และศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกขึ้น ความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนที่ผิว และค่า Product Selectivity ที่ผลิตได้เป็นต้น (บทที่ 5-9) และในบทสุดท้าย (บทที่ 10) จะบรรยายถึงการออกแบบระบบรีฟอร์มเมอร์ในรูปแบบใหม่ รวมถึงการนำเมมเบรนมาใช้งานในระบบรีฟอร์มเมอร์

# บทที่ 1
# ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับเทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิง

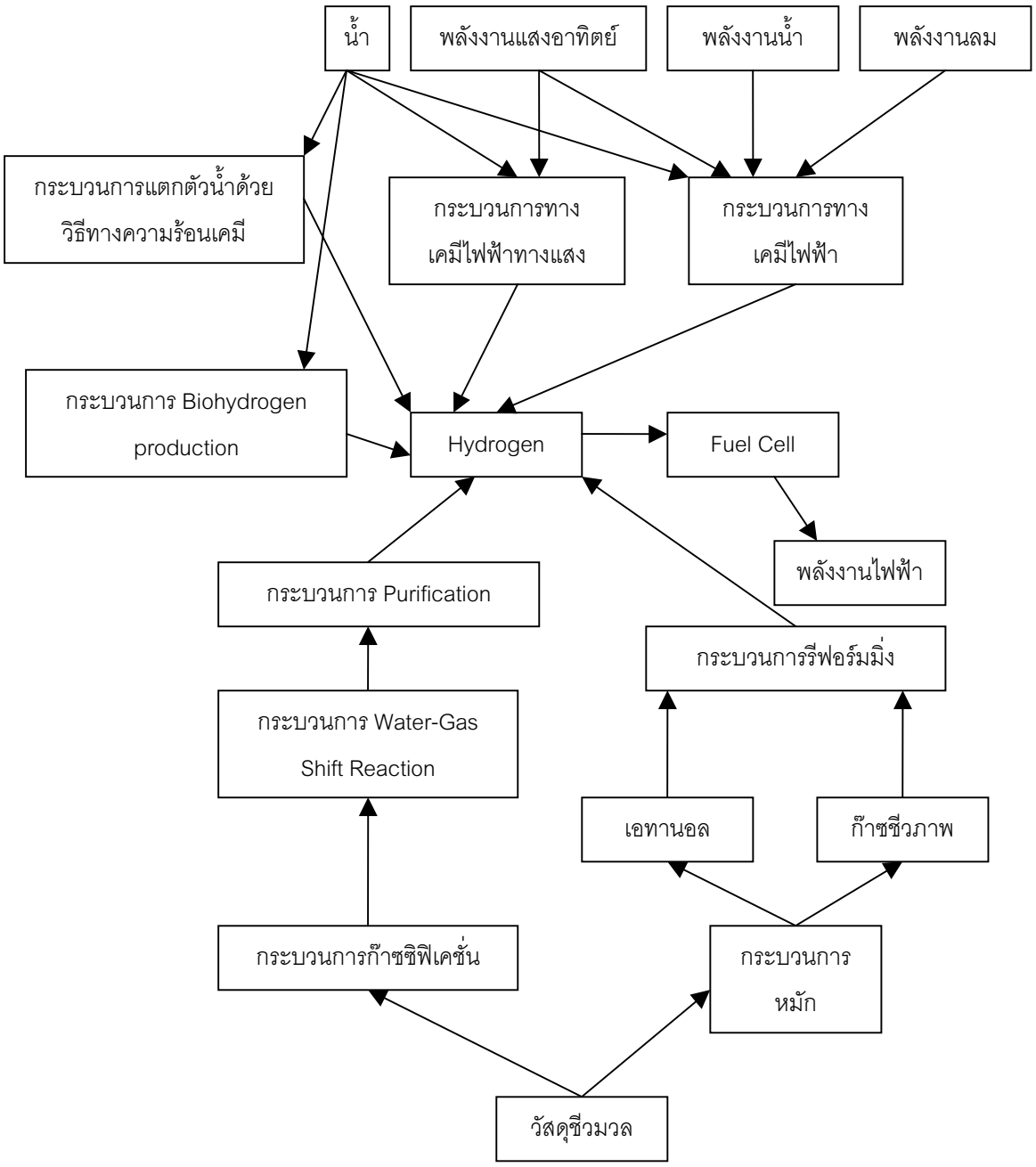
## 1.1 เทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิง

ในปัจจุบันปัญหาสภาพแวดล้อม และปรากฏการณ์เรือนกระจกเป็นปัญหาที่สำคัญอย่างหนึ่งของโลก กระบวนการเผาไหม้ (Combustion Process) ถูกใช้อย่างแพร่หลายเพื่อผลิตพลังงานในรูปแบบต่างๆ มาเป็นเวลานาน ถึงแม้ว่ากระบวนการนี้จะได้รับการพัฒนามาเป็นเวลานาน และยังสามารถผลิตพลังงานออกมาได้ด้วยต้นทุนที่ต่ำ ข้อเสียสำคัญของการใช้กระบวนการนี้เพื่อผลิตพลังงานคือการมีก๊าซเสียออกจากกระบวนการนี้จำนวนมาก เช่น $NO_x$ หรือ $CO_x$ เป็นต้น ซึ่งก๊าซเสียเหล่านี้เองที่ส่งผลต่อปรากฏการณ์เรือนกระจก หนทางที่จะแก้ไขซึ่งมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องและกว้างขวางในปัจจุบันคือการใช้เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) ซึ่งเป็นเทคโนโลยีสะอาดที่เพิ่งถูกพัฒนามาไม่นานมานี้เข้าแทนที่ในการผลิตกระแสไฟฟ้า เซลล์เชื้อเพลิงทำงานโดยใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงดังนั้นก๊าซเสียถูกปล่อยออกมาจึงมีปริมาณต่ำกว่าก๊าซเสียปล่อยจากเครื่องยนต์สันดาปภายในมาก ประโยชน์อีกประการหนึ่งของเซลล์เชื้อเพลิงเมื่อเปรียบเทียบกับกระวนการเผาไหม้คือประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในการผลิตพลังงานสูงกว่ากระวนการเผาไหม้มาก

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ได้รับความสนใจจากบริษัทต่างๆมากมายทั่วโลก บริษัทผลิตรถยนต์ในหลายประเทศได้ทำการผลิตรถยนต์เซลล์เชื้อเพลิง อาทิเช่น บริษัท Honda และบริษัท Toyota ของประเทศญี่ปุ่น บริษัท Fiat ของประเทศอิตาลี และ บริษัท General Motor และ บริษัท Chrysler-Daimler ของประเทศสหรัฐอเมริกา นอกจากนี้ยังมีบริษัทและโรงงานอุตสาหกรรมอีกมากมายทั้งในอเมริกา ยุโรป และเอเชียกำลังทำการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC, and Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าจ่ายให้กับที่อยู่อาศัย รวมไปถึงโรงงานอุตสาหกรรม ในส่วนของงานวิจัยและพัฒนานั้นที่ผ่านมามีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการผลิตไฮโดรเจนโดยใช้สารตั้งต้นและกระบวนการผลิตที่แตกต่างกัน วัตถุดิบที่มักนำมาศึกษากันประกอบด้วยผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียมอันได้แก่ ก๊าซโซลีน และดีเซลเนื่องจากเชื้อเพลิงเหล่านี้มีการใช้กันอย่างแพร่หลายอยู่แล้ว แต่เนื่องจากในปัจจุบันน้ำมันเริ่มมีราคาสูงขึ้นจึงมีการนำวัตถุดิบอื่นมาใช้เพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจนอันได้แก่ ก๊าซธรรมชาติ (Natural Gas), หรือ วัตถุดิบจากแหล่งพลังงานทดแทนต่างๆ อันประกอบด้วย ก๊าซชีวภาพ (Biogas) ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นก๊าซมีเทน เมธานอล และเอทานอล เป็นต้น

การเปลี่ยนรูปของไฮโดรเจนไปเป็นกระแสไฟฟ้าโดยใช้เซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีความเกี่ยวข้องกับเทคโนโลยีต่างๆมากมาย โดยหลักการแล้วแหล่งพลังงานทดแทนต่างๆเช่นวัสดุชีวมวล จะต้องถูกแปรรูปไปเป็นไฮโดรเจนเสียก่อนจึงจะนำไปใช้ประโยชน์ในเชื้อเพลิงในเซลล์เชื้อเพลิงได้ นอกจากการแปรรูปวัสดุชีว

มวลเป็นไฮโดรเจนแล้ว ไฮโดรเจนสามารถผลิตขึ้นมาด้วยกระบวนการอื่นๆ อีกเช่นกระบวนการแยกน้ำโดยอาศัยไฟฟ้าจากพลังงานแสงอาทิตย์ ลม น้ำ เป็นต้น ซึ่งรายละเอียดของเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนรูปของพลังงานทดแทนไปเป็นไฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์ในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยเซลล์เชื้อเพลิงมีดังแสดงใน Flowchart ด้านล่างนี้




**รูปที่** 1.1 แผนภาพแสดงรายละเอียดของเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์ในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยเซลล์เชื้อเพลิง

## 1.2. <u>ทฤษฎีและหลักการโดยรวมของเทคโนโลยีการผลิตไฮโดรเจน</u> [1-2]

### 1.2.1. กระบวนการทางความร้อน (Thermal Process)

การผลิตก๊าซไฮโดรเจนจากแหล่งพลังงานทดแทนโดยกระบวนการทางความร้อน (Thermal Process) มีหลายกระบวนการ กระบวนการหลักๆ ที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายคือ กระบวนการปฏิรูปด้วยไอน้ำ (steam reforming) กระบวนการปฏิรูปด้วยก๊าซคาร์บอนไดอ๊อกไซด์ (dry reforming) กระบวนการทำออกซิเดชันบางส่วน (partial oxidation) กระบวนการร่วมของกระบวนการปฏิรูปด้วยไอน้ำกับกระบวนการทำออกซิเดชันบางส่วน (combined partial oxidation-steam reforming) หรือที่เรียกกันว่า autothermal reforming ซึ่งก่อนจะใช้กระบวนการเหล่านี้ผลิตไฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิงแหล่งพลังงานทดแทนต่างๆ จะต้องถูกแปรรูปให้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาเหล่านี้เสียก่อน โดยมากแหล่งพลังงานทดแทนเช่นไม้ ของเหลือใช้ทางการเกษตร และของเสียที่เป็นของแข็งซึ่งเรียกรวมๆกันว่าวัสดุชีวมวล (Biomass) จะต้องผ่านกระบวนการหมัก (Fermentation) หรือกระบวนการ Digestion เพื่อให้ได้ก๊าซชีวภาพ (Biogas) หรือเอทานอลก่อนจะนำสารที่ได้เหล่านี้ผ่านเข้ากระบวนการดังที่กล่าวมา ซึ่งแต่ละกระบวนการต่างมีข้อดีข้อเสียทั้งนี้ขึ้นอยู่กับประเภทของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา และสภาวะการทำงานของระบบในแต่ละกระบวนการมีตัวแปรหลากหลายที่ต้องทำการศึกษา ตลอดจนต้องมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้เหมาะสมเพื่อความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์

นอกจากการนำวัสดุชีวมวลเหล่านี้ไปผ่านกระบวนการหมักดังกล่าวมาด้านบนแล้ว วัสดุชีวมวลอาจจะถูกเปลี่ยนเป็นก๊าซไฮโดรเจนโดยตรงได้เลยจากกระบวนการก๊าซซิฟิเคชั่น และอีกกระบวนการหนึ่งซึ่งสามารถสังเคราะห์ไฮโดรเจนได้คือกระบวนการแตกตัวน้ำด้วยวิธีทางความร้อนเคมี กระบวนการต่างๆที่กล่าวมาเหล่านี้มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 1.2.1.1. กระบวนการปฏิรูปด้วยไอน้ำ(Steam Reforming)

กระบวนการรีฟอร์มมิ่งหรือกระบวนการปฏิรูปกับไอน้ำเป็นกระบวนการที่ให้ประสิทธิภาพในการผลิตก๊าซไฮโดรเจนสูง เสียค่าใช้จ่ายน้อยกว่าวิธีอื่น และเป็นวิธีที่แพร่หลายและนำมาใช้ทางการค้าแล้ว โดยหลักการของกระบวนการนี้คือ การดึงธาตุไฮโดรเจนจากไฮโดรคาร์บอนและไอน้ำที่เป็นวัตถุดิบ (feedstock) ของกระบวนการออกมาให้กลายเป็นก๊าซไฮโดรเจนให้ได้มากที่สุด ซึ่งกระบวนการผลิตจะประกอบไปด้วย 4 ขั้นตอน คือ 1) การทำให้วัตถุดิบมีความบริสุทธิ์ โดยเน้นที่การกำจัดซัลเฟอร์ออก 2) การเกิดปฏิกิริยาปฏิรูปกับไอน้ำของไฮโดรคาร์บอนซึ่งจะทำให้เกิดก๊าซ $H_2$ CO และ $CO_2$ 3) การเกิด shift reaction ของ CO ให้กลายเป็น$CO_2$ และ 4) การทำให้ก๊าซ $H_2$ บริสุทธิ์ โดยกำจัดเอาก๊าซ $CO_2$ CO และไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ ออก

ในกรณีที่ใช้ก๊าซชีวภาพซึ่งมีองค์ประกอบหลักคือมีเทนเป็นวัตถุดิบจะต้องทำการกำจัดซัลเฟอร์ออกจากก๊าซชีวภาพก่อนทำปฏิกิริยา โดยก๊าซชีวภาพจะถูกส่งผ่านเข้าสู่เบดที่บรรจุด้วยซิงค์ออกไซด์ (ZnO) หลังจากนั้นก๊าซที่ปราศจากซัลเฟอร์จะถูกผสมกับไอน้ำร้อนยิ่งยวด (superheated steam) เกิดปฏิกิริยาปฏิรูปกับไอน้ำขึ้น ปฏิกิริยาปฏิรูปกับไอน้ำนี้เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนที่ต้องการอุณหภูมิสูงถึง 760-925$^{o}$C และมีความดันอยู่ที่ 2 MPa จึงมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยานี้ ก๊าซที่ผ่านออกมาจากเครื่องรีฟอร์มเมอร์ซึ่งประกอบไปด้วยก๊าซ $H_2$ และCO จะผ่านเข้าสู่ขั้นตอนการดึงความร้อนออก แล้วป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เปลี่ยนสาร (shift conversion) ที่เกิด shift reaction เพื่อผลิต $H_2$ ให้ได้เพิ่มขึ้น โดยปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนที่มีอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 200-400$^{o}$C ทำให้ปริมาณ CO ลดลงเหลือประมาณ 0.2-0.4% โดยปริมาตร ก๊าซที่ออกมาจากเครื่องปฏิกรณ์ shift conversion จะถูกส่งผ่านเข้าหน่วยทำให้ก๊าซบริสุทธิ์ (gas purification) เพื่อจะกำจัด $CO_2$ CO ที่เหลือจาก shift reaction และก๊าซอื่นๆ ออกเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ $H_2$ ที่บริสุทธิ์ วิธีการกำจัดก๊าซ $CO_2$ สามารถทำได้หลายวิธี วิธีหนึ่งในวิธีเหล่านั้นคือกระบวนการจับแบบเปียก (wet scrubbing) ที่ใช้สารเคมีจำพวกโมโนเอทาโนละมีน (monoethanolamine) ซัลฟินอล (sulfinol) และ โปแทสเซียมคาร์บอเนตร้อน (hot potassium carbonate) ในกรณีที่ยังมีก๊าซ CO และ $CO_2$ หลงเหลืออยู่ ก๊าซเหล่านี้สามารถถูกกำจัดออกโดยจะถูกเปลี่ยนให้เป็นก๊าซ $CH_4$ โดยการเกิดปฏิกิริยาเมธาเนชั่น (methanation) กระบวนการทั้งหมดนี้จะทำให้ก๊าซ $H_2$ ที่ได้ในขั้นตอนสุดท้ายมีความบริสุทธิ์ถึง 97 ถึง 98% กระบวนการปฏิรูปด้วยไอน้ำ (steam reforming) เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนที่ต้องการอุณหภูมิสูงจึงมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยานี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ประกอบด้วยนิกเกิ้ลออกไซด์กับอลูมินาและตัวส่งเสริม โดยคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการคือ ความว่องไว เสถียรภาพ ความแข็งแรงทางกล และความต้านทานต่อการเกาะของคาร์บอนที่ดี ในกรณีที่ใช้เอทานอลจากกระบวนการหมักเป็นวัตถุดิบนั้นขั้นตอนการทำให้วัตถุดิบมีความบริสุทธิ์หรือการกำจัดซัล-เฟอร์ออกสามารถตัดทิ้งได้เนื่องจากสารตั้งต้นอยู่ในสภาวะของเหลวจะไม่มีหรือมีสารประกอบซัลเฟอร์ปะปนอยู่น้อยมาก ก๊าซที่ผ่านออกมาจากเครื่องปฏิกรณ์ (reactor) เมื่อใช้เอทานอลเป็นวัตถุดิบส่วนใหญ่จะประกอบด้วย ก๊าซ $H_2$ และCO โดยมี$CO_2$ และ $CH_4$ เป็นผลิตภัณฑ์รอง

### 1.2.1.2. กระบวนการปฏิรูปด้วยคาร์บอนไดออกไซด์

กระบวนการปฏิรูปสารประกอบไฮโดรคาร์บอนนอกจากจะใช้ไอน้ำเป็นตัวรีดิวซิ่งแล้วยังสามารถใช้สารอื่นได้อีก อาทิเช่น $CO_2$ ตัวอย่างของปฏิกิริยาปฏิรูปมีเธนด้วย $CO_2$ สามารถเขียนได้ดังนี้

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$$

กระบวนการดังกล่าวจะมีประโยชน์ในการเปลี่ยนก๊าซชีวภาพไปเป็นไฮโดรเจน เนื่องจากก๊าซชีวภาพจะมีส่วนผสมของคาร์บอนไดออกไซด์ปะปนอยู่แล้ว ขอกจากนั้นปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นถูกนำเสนอเพื่อใช้เป็นวิธีการที่จะใช้กักเก็บแสงอาทิตย์ในเครื่องปฏิกรณ์เคมีที่เรียกว่า Solar driven volumetric receiver/reactor

#### 1.2.1.3. **กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน** (Partial Oxidation)

โดยหลักการกระบวนการออกซิเดชันบางส่วนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน คือ การทำปฏิกิริยาระหว่างสารไฮโดรคาร์บอนกับออกซิเจนที่มีปริมาณไม่เพียงพอต่อการเกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ของกระบวนการออกซิเดชันบางส่วน ปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นคือ

$$2\,CH_n + O_2 \longrightarrow 2\,CO + nH_2$$

ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นนี้เป็นปฏิกิริยาที่ทำลายพันธะระหว่างไฮโดรคาร์บอน-ไฮโดรคาร์บอนซึ่งอาจทำให้เกิดเป็นคาร์บอนที่เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ปฏิกิริยาออกซิเดชันบางส่วนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Partial Oxidation Process, CPO) ได้รับความสนใจจากนักวิจัยทั่วไปทั้งนี้เพราะกระบวนการที่ใช้ผลิตก๊าซสังเคราะห์นี้มีข้อได้เปรียบที่เหนือกว่ากระบวนการปฏิรูปที่ใช้ไอน้ำดังต่อไปนี้

- ก๊าซสังเคราะห์ที่ผลิตขึ้นได้จะมีค่าสัดส่วน $H_2/CO$ ต่ำจึงเหมาะที่ใช้ผลิตเอธานอลและเชื้อเพลิงสังเคราะห์
- เครื่องปฏิกรณ์เคมีที่ใช้ในกระบวนการ CPO นี้จะง่ายกว่ากระบวนการปฏิรูปโดยใช้ไอน้ำเพราะไม่จำเป็นต้องใช้แหล่งป้อนพลังงานจากภายนอก (externally fired heater)
- กระบวนการ CPO จะมีค่าความไวและการเลือกจำเพาะสำหรับผลิตก๊าซสังเคราะห์สูง
- ไม่มีการปล่อยก๊าซพิษที่เราไม่ต้องการ อาทิเช่น $CO_2$ $NO_x$ และ $SO_x$

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการ CPO คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นิกเกิ้ลเป็นตัวหลักกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ Rh เป็นหลัก ซึ่งสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทหลังนี้จะมีความไว การเลือกจำเพาะและเสถียรภาพสูง แต่ธาตุ Rh นี้มีปริมาณอยู่น้อยจึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นิกเกิ้ลมี

ความน่าสนใจมากกว่า โดยปกติปริมาณของออกซิเจนที่ป้อนต้องมีค่าสูงกว่าค่าความต้องการตามปริมาณมวลสารสัมพันธ์ ในกรณีของ $CH_4$ ค่าออกซิเจนต่อมีเธนต้องมากกว่า 0.5

### 1.2.1.4 กระบวนการร่วมระหว่างการปฏิรูปด้วยไอน้ำกับออกซิเดชันบางส่วน

กระบวนการปฏิรูปด้วยไอน้ำเหมาะสำหรับใช้ในการเปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เบาให้เป็นไฮโดรเจนได้ดี แต่ไม่เหมาะสำหรับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่หนัก จากสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหนักมักต้องใช้กระบวนการร่วมระหว่างการทำออกซิเดชันบางส่วนกับกระบวนการปฏิรูป ทั้งนี้เพราะการทำออกซิเดชันบางส่วนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหนักจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์อยู่สูง จากนั้นคาร์บอนมอนนอกไซด์จะทำปฏิกิริยากับไอน้ำเพื่อผลิต $CO_2$ และ $H_2$ ก๊าซออกซิเจนที่อุณหภูมิและความดันสูง

$$C_nH_m + n/2\ O_2 \longrightarrow n\ CO + m/2\ H_2 + heat$$
$$C_nH_m + n\ H_2O + heat \longrightarrow n\ CO + (n+m/2)\ H_2$$
$$CO + n\ H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 + heat$$

นอกจากนี้ปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรคาร์บอนกับออกซิเจนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน พลังงานที่ได้นี้สามารถนำไปถ่ายเทให้กับปฏิกิริยาปฏิรูประหว่างสารประกอบไฮโดรคาร์บอนกับไอน้ำซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ตัวอย่างหนึ่งของกระบวนการที่ใช้กระบวนการร่วมคือการเปลี่ยน $CH_4$ ให้กลายเป็นก๊าซสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการร่วมทั้งสาม ($CO_2$ reforming, steam reforming และ partial oxidation) ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (-\Delta H^o_{298} = -206\ kJ/mol)$$
$$CH_4 + ½\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \quad (-\Delta H^o_{298} = 38\ kJ/mol)$$
$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \quad (-\Delta H^o_{298} = -247\ kJ/mol)$$

กระบวนการดังกล่าวข้างต้นสามารถดำเนินการในสองขั้นตอน กล่าวคือ การให้บางส่วนของ $CH_4$ ทำปฏิกิริยากับ $O_2$ เกิดเป็น $H_2O$ กับ $CO_2$ โดยอาศัยการออกซิเดชันอย่างเต็มที่จากนั้น $CH_4$ ที่เหลือจึงทำปฏิกิริยาปฏิรูปกับ $H_2O$ ร่วมกับ $CO_2$ ที่ผลิตได้ เกิดเป็น $H_2$ และ CO ดังปฏิกิริยารวมต่อไปนี้

$$CH_4 + 2/3\ H_2O + 1/3\ CO_2 \rightarrow 4/3\ CO + 8/3\ H_2 \quad (-\Delta H^o_{298} = -219\ kJ/mol)$$

ข้อดีของการทำปฏิกิริยาปฏิรูปร่วม คือจะทำให้สามารถปรับค่าอัตราส่วนของ $H_2/CO$ ให้ได้อยู่ในช่วงตามที่ต้องการ นอกจากนี้ยังเป็นการใช้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ($CO_2$) ที่เกิดจากปฏิกิริยา water gas shift reaction (ตามสมการข้างล่าง) ให้เป็นประโยชน์

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \quad (-\Delta H^o_{298} = -41\ kJ/mol)$$

### 1.2.1.5. กระบวนการแตกโมเลกุลด้วยความร้อน (Thermal Cracking Process)

วิธีนี้เป็นการใช้ความร้อนในการแตกโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนหนักให้ได้โมเลกุลสั้นลง ซึ่งวิธีนี้โรงกลั่นน้ำมันมักนำมาใช้แตกโมเลกุลของน้ำมันหนัก (short residue) ที่ได้จากส่วนล่างของหอกลั่นน้ำมันดิบ (crude) ให้ได้พวกแนฟธา (naphtha) หรือน้ำมันก๊าด (kerosene) มากขึ้น และจากงานวิจัยของอภิชัย เทอดเทียนวงษ์และคณะ [1997] ได้พบว่าปฏิกิริยาแตกสลายโมเลกุลด้วยความร้อนนี้เป็นปฏิกิริยาที่สำคัญอันหนึ่งในการผลิตก๊าซไฮโดรเจน

### 1.2.1.6. กระบวนการไพโลไลซีส/ก๊าซซิฟิเตชั้น

โฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากชีวมวลโดยกระบวนการไพโลไลซีส/ก๊าซซิฟิเตชั้น (Pyrolysis/Gasification) ซึ่งในกระบวนการนี้จะต้องประกอบด้วยการเก็บรวบรวมชีวมวล การขนส่ง และการเตรียมชีวมวล ขั้นตอนของการเตรียมชีวมวลจะเกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่สารละลายข้น หรือชีวมวล/น้ำให้ได้อุณหภูมิสูงภายใต้ความดันในเครื่องปฏิกรณ์เคมี การปรับสภาพโดยการให้ความร้อนนี้จะทำให้ชีวมวลเกิดการสลายตัวและเกิดกระบวนการอ็อกซิไดซ์บางส่วน (Partial Oxidation) ก๊าซที่เกิดจากกระบวนการนี้จะประกอบด้วยคาร์บอนมอนออกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน มีเธน และไฮโดรเจน ส่วนที่ออกทางด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์จะเป็นส่วนที่มีธาตุปนเป็นหลัก ก๊าซที่เกิดในตอนต้นจะถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ water-gas shift เพื่อเปลี่ยนผลิตภัณฑ์ก๊าซให้เป็นไฮโดรเจนให้มากที่สุดและมีคาร์บอนมอนออกไซด์ปะปนอยู่เพียงเล็กน้อย กระบวนการทำให้ก๊าซไฮโดรเจนมีความบริสุทธิ์สามารถทำได้โดยกระบวนการดูดซับแบบเปลี่ยนแปลงความดัน

ระบบดังกล่าวนี้จะคล้ายคลึงกับกระบวนการก๊าซซิฟิเคชั่นของถ่านหิน (Coal Gasification) ยกเว้นตรงที่ว่าระบบการปรับสภาพโดยการให้ความร้อนของชีวมวลและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี หากเปรียบเทียบที่กำลังการผลิตที่เท่ากันแล้วเครื่องมือที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากชีวมวลจะมีขนาดใหญ่กว่าการผลิตจากถ่านหิน ทั้งนี้เพราะคุณค่าทางความร้อนต่อ

หนึ่งหน่วยมวลของชีวมวลมีค่าต่ำกว่าของถ่านหิน และนี่อาจส่งผลทำให้ราคาต้นทุนในการผลิตไฮโดรเจนจากชีวมวลสูงกว่าการผลิตจากถ่านหิน

ในส่วนของการทำให้ก๊าซที่ได้มีความบริสุทธิ์นั้น การกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ที่ปะปนอยู่ในก๊าซที่ได้จากกระบวนการสามารถทำได้โดยใช้ตัวทำละลายจำพวกคาร์บอเนตและเอมีน โดยก๊าซที่ได้จะถูกทำให้เย็นลงมาก่อนที่อุณหภูมิ 130 ถึง 150 องศาเซลเซียส ในทางปฏิบัตินั้นจะมีทางเลือกในการกำจัดสารประกอบซัลเฟอร์ที่ปะปนอยู่ในก๊าซ 2 ระบบคือ ระบบทางเคมี และระบบทางกายภาพ โดยการเลือกใช้จะขึ้นอยู่กับระดับของความบริสุทธิ์ที่ต้องการ ความดันของก๊าซ และแฟคเตอร์อื่นๆ สำหรับวิธีทางเคมี (ตัวทำละลายคาร์โบเนตหรือเอมีน) นั้นจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางเคมีที่ย้อนกลับได้ของ $H_2S$ และ $CO_2$ กับตัวทำละลายพวกที่มีขั้ว (Polar group) ซึ่งตัวทำละลายพวกนี้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (Regenerate) โดยใช้กระบวนการไล่ก๊าซโดยใช้ไอน้ำแบบระบบปิด (Closed Steam Stripping) ที่ความดันที่ต่ำกว่า ระบบที่เป็นที่นิยมอย่างกว้างขวางในกระบวนการก๊าซไฮโดรของปิโตรเลียม (Petroleum Hydroprocessing) คือระบบที่มีการใช้สาร Diisopropyl amine และ methylethyl amine โดย Chow และคณะได้นำเสนอรายละเอียดของระบบคาร์บอเนต ซึ่งโดยทั่วๆไปจะทำการกำจัด $H_2S$ ออกได้ถึง 99% และปริมาณของ COS และ $CO_2$ ที่สามารถกำจัดได้จะเป็นฟังก์ชั่นของความดันย่อยของ $H_2S/CO_2$ ตัวทำละลาย และแฟคเตอร์อื่นๆ

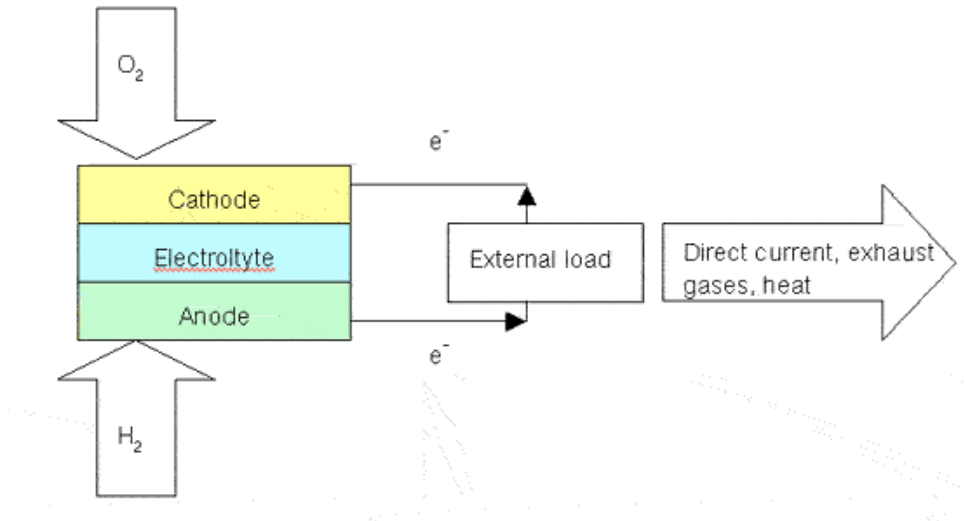
ลักษณะทางกายภาพของตัวทำละลายอินทรีย์สามารถดูดซึมก๊าซที่เป็นกรด ($H_2S$ และ $CO_2$) ได้ที่ความดันสูงโดยตัวทำละลายนี้จะถูกทำให้ดีและนำกลับมาใช้ใหม่โดยการทำ Flashing ที่ความดันที่ต่ำกว่า เนื่องจากความสามารถในการละลายระหว่าง $H_2S$ และ $CO_2$ มีความแตกต่างกัน หลายๆ ระบบจึงมีการออกแบบแตกต่างกันไปตามกระบวนการดูดซัมของ $H_2S$

หลังจากที่ $H_2S$ ถูกกำจัดออกจากก๊าซแล้ว $H_2S$ จะถูกแยกซัลเฟอร์ออกอีกครั้งหนึ่งเพื่อเหตุผลทางสิ่งแวดล้อม แต่เนื่องจากวัสดุชีวมวลจะมีปริมาณซัลเฟอร์ต่ำ หน่วยแยกซัลเฟอร์จึงไม่มีความจำเป็นในแง่ของการนำซัลเฟอร์ที่แยกออกมาได้ไปขายเพื่อเพิ่มรายได้

# บทที่ 2
# เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง

## 2.1 **เทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง** [3-17]

เซลล์เชื้อเพลิง หรือ Fuel Cells เริ่มเป็นที่รู้จักและคุ้นหูคนไทยมากขึ้นจากข่าวสารความก้าวหน้าทางด้านวิทยาการและเทคโนโลยี ในการเป็นเครื่องมือที่ให้กำเนิดไฟฟ้าได้จากกระบวนการทางเคมี การใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงที่เริ่มแพร่หลาย คือ การใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แทนที่แบตเตอรี่ดังในปัจจุบัน เช่น เครื่องคอมพิวเตอร์ Notebook โทรศัพท์มือถือ ซึ่งอุปกรณ์เหล่านี้ยังไม่มีวางจำหน่าย เป็นแต่เพียงไอเดีย และเครื่องต้นแบบเท่านั้น นอกจากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แล้ว เซลล์เชื้อเพลิงยังได้มีการกล่าวถึงมากในอุตสาหกรรมยานยนต์ คือ รถยนต์ไฟฟ้าต้นแบบนั้น ส่วนใหญ่แล้ว เป็นรถที่ขับเคลื่อนด้วยไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิง หรือใช้ระบบไฮบริด ระหว่างเซลล์เชื้อเพลิงและแบตเตอรี่เซลล์เชื้อเพลิงให้กำเนิดกระแสไฟฟ้าได้โดยอาศัยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี ซึ่งคล้ายกับหลักการทำงานของแบตเตอรี่ เพียงแต่แบตเตอรี่มีอายุการใช้งานที่แน่นอน ทำหน้าที่เป็นตัวเก็บประจุ และจ่ายประจุ ในการใช้งานจึงต้องทำการชาร์จไฟก่อนนำไปใช้งาน และต้องชาร์จไฟใหม่เมื่อหมดแรงดัน กระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมาจากการเกิดออกซิเดชันและรีดักชันที่ขั้วไฟฟ้าแต่ละด้าน เมื่อต่อขั้วไฟฟ้าจะก่อให้เกิดการไหลเวียนของอิเล็กตรอน โดยทั่วไปแล้วเชื้อเพลิง (fuel) ที่เป็นตัวอย่างของปฏิกิริยาเคมีคือ ก๊าซไฮโดรเจน และมีก๊าซออกซิเจนเป็นสารออกซิแดนต์ ปฏิกิริยารีดักชันของก๊าซออกซิเจนนั้นเกิดขึ้นที่ขั้วคาโทดและปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรเจนเกิดขึ้นที่ขั้วอาโนดอิเล็กตรอนจึงไหลจากขั้วอาโนดผ่านวงจรไปที่ขั้วคาโทดเพื่อทำปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.1




**รูปที่** 2.1 ส่วนประกอบหลัก และการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง

ปฏิกิริยาของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีการรายงานครั้งแรกโดยศาสตราจารย์คริสเตียน เฟรเดอริก เชอนบาย (Christian Friedrich Schoenbein) ในปี ค.ศ.1839 ว่ามีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยใช้กรดซัลฟุริก และลวดแพลตินัม เซอร์วิลเลียม โกรว์ฟ (Sir William Grove) รายงานในอีก 1 เดือนถัดมาถึง แบตเตอรี่ที่ใช้แพลตินัมและสังกะสี เมื่อใช้กรดซัลฟุริกและไนตริกเป็นอิเล็กโตรไลต์ ซึ่งถือว่าเป็นเซลล์เชื้อเพลิงเครื่องแรกในโลก หลังจากนั้นก็ได้มีการพัฒนาขึ้นมาอย่างรวดเร็วอีกครั้งในกลางศตวรรษที่ 20 ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงนั้นได้จากประสิทธิภาพทางเคมี โดยอาศัยหลักการทางเทอร์โมไดนามิก ไม่เกี่ยวข้องกับวัฏจักรคาร์โนต์ (Carnot cycle) ที่เป็นตัวควบคุมประสิทธิภาพการทำงานในเครื่องกำเนิดพลังงานจากความร้อน เช่น ระบบกังหันก๊าซ และเครื่องยนต์สันดาปภายใน เนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาเคมีโดยตรง ประสิทธิภาพการทำงานจึงสูงถึง 85 % ในทางทฤษฎี ทั้งนี้เชื้อเพลิงที่นำมาใช้จะต้องนำมาคิดหาค่าประสิทธิภาพที่แท้จริงด้วยหากต้องมีการแปรสภาพก่อนการใช้งาน เซลล์เชื้อเพลิงจำแนกออกได้หลายระบบ ขึ้นอยู่กับอิเล็กโตรไลต์ โดยทั่วไปแล้วจะจำแนกได้เป็น 5 ประเภท คือ

1. Alkaline Fuel Cell (AFC) อิเล็กโตรไลต์ที่ใช้คือ โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์เหลว โดยจะต้องใช้ก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์และก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์เท่านั้น การใช้งานจำกัดอยู่ในงานทางด้านอวกาศ เช่น ในยานอวกาศอพอลโล อุณหภูมิที่ใช้อยู่ในช่วง 60-120 องศาเซลเซียส

2. Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) ใช้กรดฟอสฟอริกเป็นอิเล็กโตรไลต์ สามารถทนต่อก๊าซเจือปนได้มากกว่าแบบ AFC แต่ก็ยังใช้เชื้อเพลิงและออกซิแดนต์ชนิดเดียวกัน อุณหภูมิการใช้งานอยู่ที่ประมาณ 200 องศาเซลเซียส ปัญหาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ การกัดกร่อนของกรดที่อุณหภูมิการใช้งาน ในปัจจุบันได้มีการใช้ในเชิงพาณิชย์แล้ว โดยมีขนาดกำลังไฟฟ้า ประมาณ 200 กิโลวัตต์

3. Polymer Membrane Fuel Cell (PMFC) or Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) เป็นชนิดที่ใช้โพลิเมอร์เมมเบรนเป็นอิเล็กโตรไลต์ ดังนั้นจึงไม่มีปัญหากับของเหลวอิเล็กโตรไลต์ที่กัดกร่อนเพราะของเหลวชนิดเดียวภายในเซลล์คือ น้ำ เซลล์ชนิดนี้ใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 120 องศาเซลเซียส ใช้ก๊าซไฮโดรเจนและออกซิเจนในการทำปฏิกิริยา เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่นำมาใช้กับรถยนต์ไฟฟ้า และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ นอกจากนี้ได้มีการพัฒนาเมมเบรนโพลิเมอร์เพิ่มเติม เพื่อให้สามารถจ่ายกระแสไฟฟ้าได้จากเชื้อเพลิงเมทานอล โดยไม่ต้องเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนก่อน จึงเรียกเซลล์เชื้อเพลิงชนิดใหม่นี้ว่า เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้เมทานอลได้โดยตรง (Direct Methanol Fuel Cell) เพราะอุณหภูมิการใช้งานค่อนข้างต่ำจึงใช้เวลาในการเริ่มเดินเครื่องน้อยกว่าประเภทอื่น บริษัทรถยนต์ต่าง ๆ ตระหนักถึงปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ จึงได้มีการพัฒนา PMFC เพื่อใช้ในรถยนต์สำหรับอนาคตซึ่งได้เริ่มทำมาหลายปีแล้ว คาดว่าในอนาคตอันใกล้นี้ จะมี

รถยนต์เซลล์เชื้อเพลิงออกสู่ตลาดในเชิงพานิชย์ ทั้งในรูปของรถยนต์นั่งส่วนบุคคล และรสบัส บริษัทที่มีการพัฒนาเช่น Daimler Chrysler โตโยต้า ฟอร์ด จีเอ็ม ฮอนด้า นิสสัน และมาสด้า เพื่อนำมาใช้ในการขับเคลื่อน เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ประกอบด้วยเมนเบรนโพลิเมอร์ของแข็งซึ่งทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลท์ ซึ่งจะถูกประกบด้วยขั้วอิเลคโทรดสองขั้วที่มีความพรุนตัวและมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแพลนทินัม เกาะอยู่ เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้ต้องใช้ก๊าซไฮโดเจนและออกซิเจนที่มีความชื้น ชั้นเมมเบรนโพลิเมอร์ที่ถูกประกบทั้งสองด้านด้วยขั้วอิเลคโทรด อิเล็กโทรดจะถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยแพลนทินัม หรือโลหะผสมของแพลนทินัม เพื่อให้ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าทั้งขั้วแอโนค และขั้วแคโทด **สามารถดำไปอย่างรวดเร็ว** จากการศึกษาของศูนย์วิจัยเคมีไฟฟ้าและ ไฮโดรานของมหาวิทยาลัย TAXAS A&M ได้แสดงให้เห็นว่าโลหะผสมแพลนทีนัมที่เจาะอยู่บนตัวรองรับคาร์บอน (Pt + Fe Pt -Mn Pt - Ni Pt - Co) ช่วยทำให้สมรรถนะการทำงานของอิเล็กโทรดในแง่การเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากพฤติกรรมการดูดซับทางเคมี ของออกซิเจนกับแพลทินัมกับโลหะผสมแพลทินัมจะแตกต่างกันที่ค่าความศักดิ์ที่มากกว่า 0.8 V

4. <u>Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)</u> อิเล็กโตรไลต์ที่ใช้เป็นพวกเกลือคาร์บอเนตหลอมของโซเดียม และโปแตสเซียมในเซรามิกเมตริกของ ลิเทียมอลูมิเนต (LiAlO2) โดยอุณหภูมิที่ใช้งานอยู่ที่ประมาณ 650 องศาเซลเซียส ดังนั้นปัญหาจากการกัดกร่อนจึงมีความสำคัญมาก เนื่องจากการใช้งานที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง สารไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ จึงสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ นิยมใช้เป็นโรงไฟฟ้าขนาดเมกกะวัตต์จึงจะเหมาะสมกับประสิทธิภาพการทำงานเนื่องจากระบบที่ใช้ค่อนข้างซับซ้อน

5. <u>Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)</u> เป็นเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้สารเซรามิกเป็นอิเล็กโตรไลต์ ซึ่งสารที่ใช้มากคือ สารประกอบของเซอร์โคเนีย โดยใช้งานที่อุณหภูมิ 650-1000 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับการออกแบบและสารที่ใช้เป็นอิเล็กโตรไลต์ เช่นเดียวกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบเกลือคาร์บอเนตหลอม สารไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ และออกซิเจนในอากาศนำมาใช้เป็นออกซิแดนต์ได้ PMFC นั้นเป็นประเภทที่ถูกเลือกใช้ในด้านยานยนต์ มีเพียง BMW เท่านั้นที่ต้องการใช้เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (SOFC) มาใช้เป็นระบบจ่ายไฟโดยไม่ได้ใช้ในการขับเคลื่อน โดยรวมแล้ว SOFC ได้มีการพัฒนาให้ใช้เป็นเครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้าทั้งขนาดเล็กภายในครัวเรือน 1-2 kW โดยบริษัท Sulzer Hexis สวิสเซอร์แลนด์ หรือบริษัท Ceramic Fuel Cells Limited ของออสเตรเลียที่มีขนาดหลายสิบกิโลวัตต์ขึ้นไป เครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้าในชุมชนเช่นของ บริษัท Siemens Westinghouse ของสหรัฐอเมริกา มีแนวโน้มการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้เพื่อเป็นโรงไฟฟ้าขนาดย่อม ในช่วงหลักร้อยกิโลวัตต์ ถึงเมกะวัตต์ โดยในอนาคตจะพัฒนาให้ทำงานร่วมกับการผลิตไฟฟ้าด้วยกังหันก๊าซ หรือกังหันไอน้ำด้วยความร้อนที่เหลือจากปฏิกิริยาในเซลล์

**ตารางที่ 2.1**: Main types of fuel cells

| Fuel cell type | Abbreviation | Electrolyte | Operating temperature, °C |
|---|---|---|---|
| Alkaline | AFC | Potassium hydroxide | 50–90 |
| Proton Exchange Membrane | PEMFC | Solid proton conducting polymer | 50–125 |
| Phosphoric acid | PAFC | Orthophosphoric acid | 190–210 |
| Molten carbonate | MCFC | Lithium/potassium carbonate mixture | 630–650 |
| Solid oxide | SOFC | Stabilised zirconia | 700-1100 |
| Direct methanol | DMFC | Sulphuric acid or solid polymer | 50–120 |

**ตารางที่ 2.2**: Electrocatalysts in fuel cell systems

| Fuel cell | Anode catalyst | Cathode catalyst |
|---|---|---|
| AFC | Pt/Au, Pt, Ag | Pt/Au, Pt, Ag |
| PEMFC | Pt, Pt/Ru | Pt |
| PAFC | Pt | Pt/Cr/Co, Pt/Ni |
| MCFC | Ni, Ni/Cr | Li/NiO |
| SOFC | $Ni/ZrO_2$ | $LaSrMnO_3$ |

ตารางที่ **2.3**: Anode and cathode reactions and net ion transport in the electrolyte of fuel cells

| Fuel cell | Anode reaction | Net ion transport | Cathode reaction |
|---|---|---|---|
| AFC | $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ | $OH^-$ | $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ |
| PEMFC | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | $H^+$ | $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ |
| PAFC | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ | $H^+$ | $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ |
| MCFC | $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$<br>$CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$ | $CO_3^{2-}$ | $O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$ |
| SOFC | $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$<br>$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ | $O^{2-}$ | $O_2 + 4e^- \rightarrow 2\ O^{2-}$ |

โดยสรุปแล้วการจำแนกประเภทของเซลล์เชื้อเพลิงทั้ง 5 ชนิดนี้ จะแบ่งได้อย่างคร่าวเป็นประเภทที่ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ คือ AFC PAFC และ PMFC ซึ่งต้องใช้แพลตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง ในขณะที่เซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูง MCFC และ SOFC สามารถใช้สารไฮโดรคาร์บอนเป็นเชื้อเพลิงได้ และไม่ต้องใช้แพลตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จึงสามารถลดค่าใช้จ่ายลงได้

มาก ลักษณะการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละชนิด แตกต่างกันออกไปตามข้อดีและข้อจำกัดโดยได้ยกตัวอย่างในตารางที่ 2.4

**ตารางที่** 2.4 ลักษณะการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแต่ละประเภทที่ได้มีการใช้งานแล้ว

| Type | Capacity | Application |
|---|---|---|
| AFC | 1.5 kW<br>12 kW | Apollo Programme<br>Space Shuttle Orbiter |
| PAFC | 200 kW<br><br>11 MW | Power Plant (40,000 hours at 40%LHV electric eff., 80% cogeneration)<br>Power Plant |
| PEMFC | 1 kW<br>200 kW<br>250 kW<br>2 MW<br>< 24 W | Gemini Programme<br>Transport bus in Canada<br>Power Plant<br>Power Plant (8 stacks of 125 kW each, 58 %LHV electric eff.)<br>Mobile applications (mobile phone, laptop computer, PDA) |
| MCFC | 2 MW | Power Plant (44% LHV eff.) |
| SOFC | 100 kW<br>220 kW (180kW) | Power Plant (4000 hours at 45%LHV electric eff.)<br>Power Plant (combined cycle with micro turbine generator 75kW, 55% eff.) |

เซลล์เชื้อเพลิงจัดว่าเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะถ้าใช้ก๊าซไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิง จะไม่ก่อให้เกิดมลพิษเลยเพราะสิ่งที่ได้ออกมานั้นคือ น้ำบริสุทธิ์ ซึ่งสามารถใช้บริโภคได้ในกรณีของนักบินอวกาศ ก๊าซพิษอื่น ๆ เช่น NOx และ SOxจะมีปริมาณน้อยกว่าที่เกิดจากเครื่องกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อน เพราะอุณหภูมิที่ใช้ต่ำกว่ามาก นอกจากเรื่องมลพิษนี้แล้ว ไม่มีส่วนใดในเซลล์ที่เคลื่อนที่จึงไม่ก่อให้เกิดเสียงดังรบกวน สามารถติดตั้งไว้ในเมืองหรือแหล่งชุมชนได้ แม้ในบ้านเรือนที่มีพื้นที่จำกัดก็สามารถนำมาติดตั้งได้ เพราะใช้พื้นที่น้อย และแบ่งการใช้งานเป็นแบบโมดูล จึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานแม้ว่าจะใช้กำลังไฟต่างกัน ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูงนั้น หากนำมาประกอบการใช้งานกับเครื่องยนต์แบบกังหันก๊าซ จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพได้อีก จนคาดว่าอาจสูงถึง 75 %

ถึงแม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะมีข้อดีมากมาย แต่ในขณะนี้รถยนต์เซลล์เชื้อเพลิงยังมีราคาที่สูงมากกว่าเครื่องยนต์สันดาปภายในอยู่หลายเท่า จึงต้องมีการวิจัยและพัฒนาทางด้านวิศวกรรมเพื่อค้นหาวิธีการผลิตและประกอบที่มีประสิทธิภาพดี เหมาะสมที่สุดเพื่อนำมาใช้ในเชิงพานิชย์ ในอนาคตอันใกล้นี้ เซลล์เชื้อ

เพลิงที่จะเข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันก็คือ ยานยนต์เพื่อสิ่งแวดล้อม และในเวลาต่อไปจึงจะเป็นเครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้า ที่จะค่อย ๆ เข้ามาแทนที่เครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้าประสิทธิภาพต่ำและก่อมลภาวะในปัจจุบัน

## 2.2. ข้อจำกัดในเชิงเทคนิค และเชิงเศรษฐศาสตร์สำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

จากรายงานความก้าวหน้าของเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิงของสหรัฐอเมริกาในปีคศ. 2003 (Fuel Cell Report to Congrass 2003) ข้อจำกัดในเชิงเทคนิค และเชิงเศรษฐศาสตร์สำหรับการพัฒนาเซลล์เชื้อเพลิงทุกประเภทเพื่อประโยชน์ในเชิงพานิชย์ซึ่งประกอบด้วยเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ประโยชน์ในโรงงานอุตสาหกรรมหรืออาคารบ้านเรือน (Stationary Applications) เซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ประโยชน์ในการขับเคลื่อนของเครื่องยนต์ (Transportation Applications) และเซลล์เชื้อเพลิงที่ใช้ประโยชน์ในงานที่พกพาได้ (Portable Applications) มีความสัมพันธ์กันอย่างมาก ข้อจำกัดที่สำคัณทั้งหลายมีดังนี้

### 2.2.1. ข้อจำกัดเรื่องราคา (Cost)

ราคาเป็นข้อจำกัดของเซลล์เชื้อเพลิงทุกประเภทและทุกการใช้งาน มีรายงานว่าในปัจจุบันราคาค่าไฟฟ้าต่อหน่วยที่ผลิตจากเซลล์เชื้อเพลิงสูงถึง 500 ถึง 10,000 US dollars ต่อ kW ในขณะที่ราคาไฟฟ้าที่ผลิตได้จาก Gas Turbine อยู่ที่ 400 ถึง 600 US dollars ต่อ kW ซึ่งค่อนข้างต่างกันมาก ในปัจจุบันมีความพยายามที่จะลดค่าใช้จ่ายทั้งในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงและในการผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงลงโดยศึกษาถึงการใช้วัสดุราคาถูกลงในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงหรือการลดปริมาณการใช้วัสดุที่มีราคาแพงลง ในส่วนของการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยเซลล์เชื้อเพลิงนั้นมีความพยายามมากมายที่จะลดการใช้พลังงานของเซลล์เชื้อเพลิงระหว่างการทำงานลงหรือการทำให้ประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าดีขึ้นวิธีการที่มีการศึกษากันอยู่ที่สำคัญเช่น การรวมหน่วยผลิตไฮโดรเจน (Reformer) เข้ากับเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนความร้อนซึ่งกันและกัน (Internal Reforming) และสามารถลดปริมาณพลังงานที่ต้องจ่ายลง นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงให้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพมากที่สุด

### 2.2.2. ข้อจำกัดด้านเสถียรภาพ และประสิทธิภาพ

เพื่อจะแข่งขันกับเทคโนโลยีผลิตพลังงานอื่นๆ ประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งในเชิงพานิชย์ โดยปรกติแล้วอายุการใช้งานของอุปกรณ์ผลิตไฟฟ้าเพื่อประโยชน์ในโรงงานอุตสาหกรรมหรืออาคารบ้านเรือน (Stationary Applications) ควรจะมีสูงกว่า 40,000 ชั่วโมง ในส่วนของอุปกรณ์เพื่อใช้ประโยชน์ในการขับเคลื่อนของเครื่องยนต์

(Transportation Applications) ควรจะมีสูงกว่า 5,000 ชั่วโมง ซึ่งข้อจำกัดซึ่งทำให้เซลล์เชื้อเพลิงมีอายุการทำงานสั้นลงกว่าที่ควรจะเป็นมีดังนี้

สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Polymer Membrane Fuel Cell (PMFC) or Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) ซึ่งใช้งานที่อุณหภูมิต่ำและใช้แพทตินั่ม (Pt) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามักจะประสบปัญหาการลดประสิทธิภาพของเซลล์เชื้อเพลิงหากมีคาร์บอนมอนอกไซด์ปะปนเข้ามากับก๊าซขาเข้าด้วย นอกจากคาร์บอนมอนออกไซด์แล้วการมีสารประกอบซัลเฟอร์ปะปนเข้ามาก็ส่งผลให้การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงมากเช่นกัน ในส่วนของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) และแบบSolid Oxide Fuel Cell (SOFC) นั้นจะไม่ประสบปัญหาการ Deactivation โดยคาร์บอนมอนออกไซด์มากนัก แต่ซัลเฟอร์กับยังคงเป็นปัญหาหลักที่ทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์ลดลง นอกจากนั้นการเจือปนของสารประกอบอัลคาไลด์ (Alkali) จะทำให้ประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) ลดลงไปมากเช่นกัน ในส่วนของเซลล์เชื้อเพลิงแบบ Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) ซึ่งมีช่วงอุณหภูมิของการใช้งานที่สูงนั้นจะประสบปัญหาเกี่ยวกับการขยายตัวของวัสดุที่ใช้ซึ่งอาจทำให้เซลล์แตกได้

### 2.2.3. ข้อจำกัดของเชื้อเพลิงที่ใช้

ดังที่กล่าวมาแล้ว เซลล์เชื้อเพลิงทำงานโดยใช้ไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงหลัก การใช้ประโยชน์จากไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อใช้งานในเชิงพานิชย์ยังต้องการการศึกษาวิจัยเพื่อพัฒนาทั้งระบบการผลิต การเก็บและการขนส่งเพื่อให้มีราคาที่ถูกลง ปลอดภัย และสามารถนำไปใช้ได้อย่างสะดวกขึ้น โดยรายละเอียดเกี่ยวกับข้อจำกัดต่างๆ ของการใช้ไฮโดรเจนมีดังนี้

#### 2.2.3.1. ข้อจำกัดของระบบการผลิตไฮโดรเจน

ในปัจจุบันราคาต่อหน่วยของไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากแหล่งพลังงานฟอสซิลเช่นก๊าซธรรมชาติยังมีราคาสูงกว่าเชื้อเพลิงตัวอื่นๆ ซึ่งทำให้ราคาค่าไฟฟ้าต่อหน่วยที่ผลิตได้จากเซลล์เชื้อเพลิงสูงตามไปด้วย ไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากแหล่งพลังงานฟอสซิลจะมาจากกระบวนการรีฟอร์มิ่ง หรือก๊าซซิฟิเคชั่นซึ่งกระบวนการเหล่านี้ยังต้องการการพัฒนาและปรับปรุงอีกมากเพื่อให้สามารถผลิตไฮโดรเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าที่เป็นอยู่ในปัจจุบัน

ในส่วนของการผลิตไฮโดรเจนจากแหล่งพลังงานทดแทน (Renewable Energy) เช่นจากแหล่งพลังงานลม เซลล์แสงอาทิตย์หรือจากวัสดุชีวมวลนั้นการพัฒนายังคงอยู่ในระยะเบื้องต้น และต้องการการศึกษาพัฒนาอีกมากเพื่อประโยชน์ในเชิงพานิชย์ อีกปัญหา

หนึ่งทำให้การพัฒนาการผลิตไฮโดรเจนยังไม่ดีเท่าที่ควรคือคือตลาดหรือความต้องการการใช้ไฮโดรเจนในปัจจุบันนี้ยังน้อยอยู่

2.2.3.2. ข้อจำกัดของระบบการขนส่งไฮโดรเจน

การที่จะใช้ประโยชน์จากไฮโดรเจนในเชิงพานิชย์จำเป็นที่จะต้องมีระบบการขนส่งหรือแจกจ่าย (Delivery) ที่ดี ซึ่งระบบและวิธีการขนส่งไฮโดรเจนที่ทำการศึกษาอยู่ในปัจจุบันยังมีราคาแพง และมีความอันตรายค่อนข้างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการขนส่งไฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์ในงานขนาดเล็ก (Small Scale Application) นั้นยังไม่คุ้มค่าเนื่องจากมีราคาค่าขนส่งที่สูงมาก

2.2.3.3. ข้อจำกัดของระบบกักเก็บไฮโดรเจน

ระบบการกักเก็บไฮโดรเจนยังจำเป็นที่จะต้องมีการศึกษาวิจัยอีกเพื่อให้ประสิทธิภาพในการเก็บดีขึ้น (High Density Storage) และราคาถูกลง การกักเก็บไฮโดรเจนโดยวิธีอัดความดันหรือทำให้เป็นไฮโดรเจนเหลว (Liquid Hydrogen) เป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานในการขับเคลื่อนหรือรถยนต์ (Vehicle Application) แต่ราคาของถังกักเก็บยังคงสูงอยู่มาก ในปัจจุบันนี้มีงานวิจัยด้านวัสดุศาสตร์ที่พยายามเพิ่มประสิทธิภาพในการเก็บไฮโดรเจนให้ดีขึ้นโดยใช้วิธี Hyydrides และ Carbon Adsorption Materials

2.2.3.4. ข้อจำกัดในแง่ของระบบควบคุม

การทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยส่วนต่างๆ มากมายซึ่งจำเป็นต้องมีระบบการควบคุมที่ดี อาทิเช่นระบบควบคุมเชื้อเพลิงที่ใช้ ระบบควบคุมการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ประกอบกัน (Cell Stacks) และระบบต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง (เช่น Compressor, pumps, humidifier, heat exchanger, sensor, control เป็นต้น) ซึ่งในปัจจุบันยังไม่มีการศึกษาและรายงานผลความสำเร็จในเรื่องเหล่านี้มากนัก

ตัวอย่างสำคัญที่จำเป็นต้องมีการศึกษาเพื่อจะใช้เซลล์เชื้อเพลิงในเชิงพานิชย์คือการการศึกษาระบบต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับเซลล์เชื้อเพลิงดังที่กล่าวมา การศึกษาระบบควบคุมความร้อนและการใช้น้ำซึ่งสำคัญมากสำหรับการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิด Polymer Membrane Fuel Cell (PMFC) ซึ่งทำงานที่อุณหภูมิต่ำ และจำเป็นต้องใช้อากาศและเชื้อเพลิงที่ชื้นเพื่อให้เซลล์สามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ

## 2.3. สถานภาพของระดับความก้าวหน้าด้านเทคนิคของ Technology

ดังที่ได้กล่าวมา เซลล์เชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ได้รับความสนใจจากบริษัทและโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆมากมายทั่วโลก ซึ่งมีบริษัทมากมายนำเซลล์เชื้อเพลิงมาใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์แล้ว สถานภาพโดยรวมของการใช้งานเซลล์เพลิงชนิดต่างๆ ในปัจจุบันมีดังนี้

ในส่วนของการใช้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นแบตเตอรี่สำหรับคอมพิวเตอร์ขนาดเล็ก และโทรศัพท์มือถือนั้น Fraunhofer Institute, บริษัท Motorola, และบริษัท Sanyo ได้ทำการพัฒนาอยู่ในปัจจุบันและกำลังจะมีวางขายอย่างแพร่หลายในเวลาอันสั้นซึ่งปัญหาหลักของการใช้เซลล์เชื้อเพลิงในงานประเภทนี้คือราคาซึ่งยังสูงมาก สำหรับงานวิจัยและพัฒนาการใช้เซลล์เชื้อเพลิงในงานอาคารซึ่งเน้นหลักไปที่การใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิด Polymer Membrane Fuel Cell (PMFC) และ Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) นั้นประสบความสำเร็จแล้วในปัจจุบันและคาดว่าจะมีการติดตั้งใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์ในอีก 2-3 ปีข้างหน้า

สำหรับการใช้ประโยชน์ของเซลล์เชื้อเพลิงในเครื่องยนต์นั้น งานวิจัยในปัจจุบันจะมุ่งเน้นไปที่การพยายามที่จะลดราคาต้นทุนการผลิตลง มีการคาดการณ์กับว่าจะต้องมีการผลิตรถยนต์ที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงในการขับเคลื่อนจำนวนมากกว่า 250,000 คันเพื่อจะทำให้ราคาต้นทุนการผลิตลดลงจนสามารถแข่งขันกับรถยนต์ที่ใช้เอยู่ในปัจจุบัน ส่วนการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงในอุตสาหกรรมขนาดเล็ก และงานผลิตกระแสไฟฟ้าร่วมกับ Microturbine (Cogeneration) นั้นเซลล์เชื้อเพลิงชนิด Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) มีการใช้งานจริงในเชิงพาณิชย์แล้วแต่ราคาต้นทุนการผลิตก็ยังคงเป็นปัญหาหลักซึ่งยังสูงอยู่ และมีการคาดหมายว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิด Polymer Membrane Fuel Cell (PMFC), Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) และ Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) ขนาดเล็กจะถูกนำมาใช้แทนที่สำหรับงานประเภทนี้ในอนาคตอันใกล้

ในส่วนของงานวิจัยการใช้เซลล์เชื้อเพลิงเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าสำหรับงานอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ (1-20 MW) นั้นยังคงต้องการการศึกษาวิจัย และพัฒนาอยู่เพื่อให้มีอายุการใช้งานได้นานกว่าที่ทำได้ในปัจจุบัน (มากกว่า 40,000 ชั่วโมง) โดยมีการคาดการณ์ว่าเซลล์เชื้อเพลิงจะพร้อมสำหรับการใช้งานประเภทนี้ในเชิงพาณิชย์ในอีก 5-10 ปีข้างหน้า

# บทที่ 3
# ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง

## 3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง

คุณสมบัติที่สำคัญสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งคือความสามารถในการทำปฏิกิริยา และความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิว นอกจากนั้นแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีความมีเสถียรภาพสูงเมื่อถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูง (High Thermal Stability) และมีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากสารปนเปื้อนบางชนิด (Poisoning) ในแง่คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรมีความคงทนต่อการเสียดสี และไม่เกิดการเสียรูปเช่นการหัก หรือแตกเมื่อใช้งานซึ่งจะนำมาซึ่งการเปลี่ยนแปลงในเรื่องของคุณสมบัติการการถ่ายเทความร้อน และมวลสาร (Heat and Mass Transfer Behaviour) ได้ ในการใช้งานจริงนั้นรูปทรงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีหลังการขึ้นรูปแล้วควรจะมีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก หรือปริมาตรสูง และทำให้เกิด Pressure Drop ภายในเครื่องปฏิกรณ์น้อยที่สุด [18]

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเพื่อผลิตไฮโดรเจนนั้น พบว่าธาตุกรุ๊ป VIII อันประกอบด้วย Fe, Co, Ni, Rd, Ru, Pd, Os, Ir and Pt [19, 20, 21, 22] สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการดังกล่าวได้ อย่างไรก็ตามได้มีรายงานมากมายเกี่ยวข้องกับการเสื่อมศักยภาพ (Deactivation) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้เมื่อใช้งานภายใต้กระบวนการดังกล่าว ซึ่งปัญหาหลักที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมศักยภาพคือการเกิดคาร์บอนบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon Formation) ผ่านกระบวนการ Boudouard Reaction หรือกระบวนการ Thermal Cracking การที่สารปนเปื้อนบางชนิดเช่น Sulphur ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst Poisoning) เป็นต้น

สำหรับกระบวนการผลิตฮโดรเจนเพื่อใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิงนั้นโดยทั่วไปกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจะเกิดที่เครื่องรีฟอร์มเมอร์ (Reformer) ซึ่งมักจะเกิดคาร์บอนบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมศักยภาพเสมอๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณทางเข้า หรือบริเวณปากทางเข้าของเครื่องรีฟอร์มเมอร์เนื่องจากมีปริมาณไฮโดรเจนบริเวณนั้นค่อนข้างต่ำ และยิ่งถ้าสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนใหญ่ๆ (High Hydrocarbon) แล้วโอกาสที่จะเกิดการฟอร์มตัวของคาร์บอนบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก็จะยิ่งมากขึ้น

โดยทั่วไปแล้วเพื่อป้องกันปัญหาดังกล่าวในกระบวนการผลิตไฮโดรเจนจะต้องมีกระบวนการรีฟอร์มมิ่งบางส่วนก่อนที่จะเข้าเครื่องรีฟอร์มเมอร์หลัก (Pre-Reforming unit) เพื่อใช้เปลี่ยนสารประกอบไฮโดรคาร์บอนใหญ่ๆ (High Hydrocarbon) ทั้งหมดให้กล่าวเป็นมีเทนก่อนที่จะถูกป้อนเข้าเครื่องรีฟอร์มเมอร์หลัก ซึ่งส่วน Pre-reformer ดังกล่าวจะต้องทำงานที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำประมาณ 250-500$^{o}$C [18]

เพื่อไม่ให้เกิดปัญหาการฟอร์มตัวของคาร์บอนได้ นอกจากนั้นการเติมไฮโดรเจนบางส่วนเข้าไปในเครื่องรีฟอร์มเมอร์ก็ช่วยลดปัญหาดังกล่าวได้เช่นกัน

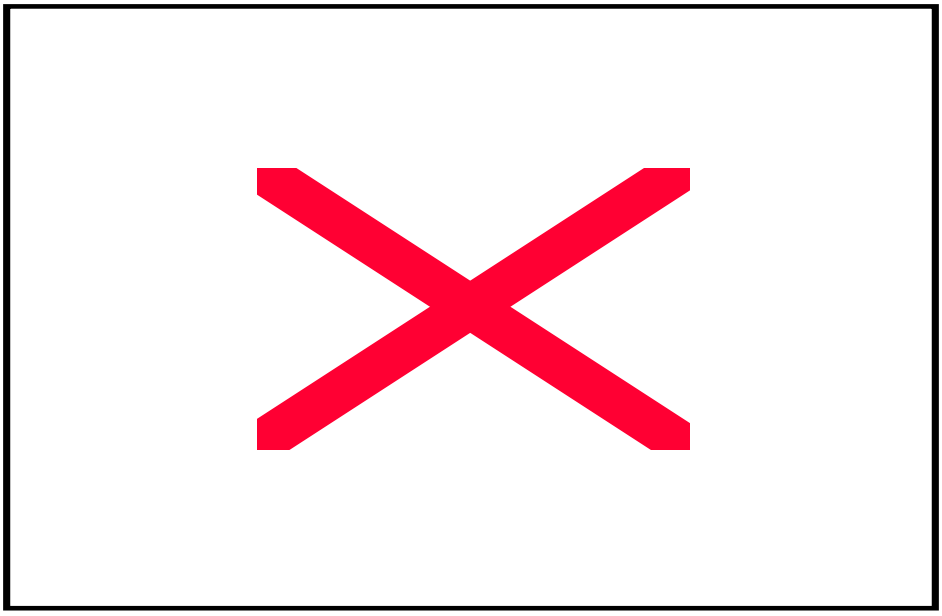
นอกจากปัญหาการเกิดคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว การเจือปนของสารไฮโดรเจน ซัลไฟด์ ($H_2S$) และสาร Alkali ในสารตั้งต้นก็ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพได้อย่างรวดเร็วเช่นกัน ดังนั้นในการใช้งานจริงนั้นมีการกำหนดไว้ว่าปริมาณไฮโดรเจร ซัลไฟด์ต้องมีค่าต่ำกว่า 0.2-wt ppm [18] ซึ่งโดยทั่วไปแล้วต้องมีระบบกำจัดไฮโดรเจน ซัลไฟด์ก่อนที่จะปล่อยก๊าซเข้าสู่ระบบรีฟอร์มเมอร์ (Desulpherization) ในการใช้งานจริง ในส่วนของสาร Alkali ที่ปนเข้ามานั้นจะมีผลกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งโดยสารเหล่านี้จะจับตัวบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นลดลง [23] ดังที่แสดงในตารางต่อไปนี้

**ตารางที่ 3.1** Steam reforming of methane activity of alkali-promoted metal catalysts. Rates referred to unit metal surface area (turnover frequency 1.000 = 0.70 molecules/s), ($H_2O/CH_4$ = 4.0, $H_2O/H_2$ = 10)

| Catalyst | Relative rate (500°C) | Activation Energy (kcal/mole) |
|---|---|---|
| Ni (9.1) | 1.0 | 26 |
| Ni (7.1), Li (1.6) | 0.6 | 24 |
| Ni (8.3), Na (1.3) | 0.3 | 21 |
| Ni (8.5), K (1.0) | 0.2 | 25 |
| Ru (0.4) | 5.0 | 23 |
| Ru (0.5), Li (1.1) | 2.0 | 17 |
| Ru (0.3), Na(1.3) | 2.0 | 25 |
| Ru (0.4), K (1.3) | 0.3 | 24 |
| Rh (0.5) | 17 | 29 |
| Rh (0.4), Li(0.2) | 16 | 24 |
| Rh (0.4), Na(1.3) | 8.0 | 23 |
| Rh (0.4), K(1.0) | 0.5 | 34 |
| Pt (0.5) | 1.8 | |
| Pt (0.3), Na (1.4) | 0.2 | |

ดังที่ได้กล่าวมาในข้างต้น ธาตุกรุ๊ป VIII อันประกอบด้วย Fe, Co, Ni, Rd, Ru, Pd, Os, Ir and Pt [19, 20, 21, 22] สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งได้ โดยจากการศึกษาในอดีตนั้น Rh และ Rd มีความทนทานต่อการเกิดคาร์บอนบริเวณพื้นผิวสูงกว่าธาตุตัวอื่นๆ แต่ราคาของสารเหล่านี้ก็ค่อนข้างแพงเช่นกันเนื่องจากเป็นสารจำพวก Noble Metal Materials ในอดีตที่ผ่านมามีการศึกษากระบวนการรีฟอรมิ่งของสารจำพวกนี้อยู่บ้าง Rostrup-Nielsen and Hansen [20] ระบุว่า Rh และ Rd มีความทน

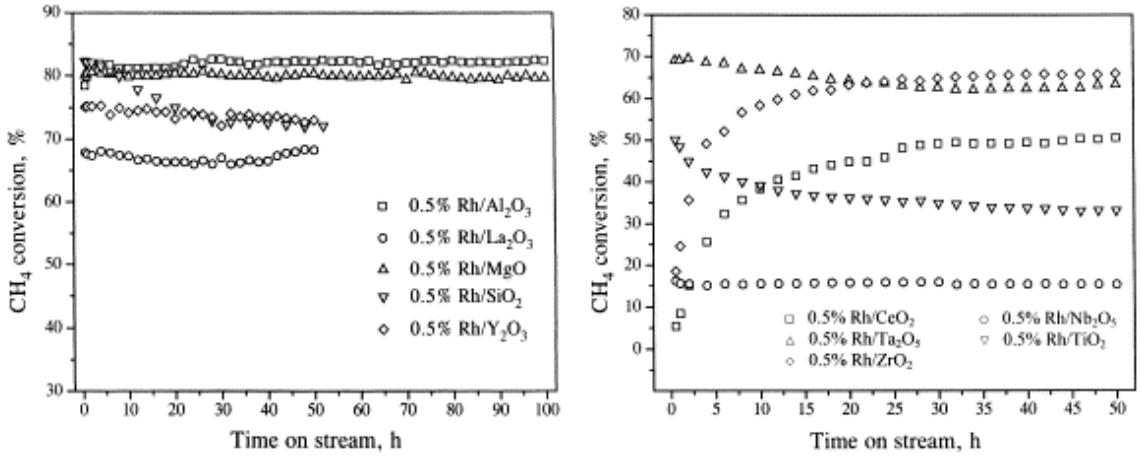
ทานต่อการเกิดคาร์บอนบริเวณพื้นผิวสูงกว่าธาตุตัวอื่นๆ ดังแสดงในรูปที่ 3.1 จากรูปดังกล่าวพบว่าสารที่มีโอกาสเกิดคาร์บอนบริเวณพื้นผิวสูงที่สุดคือนิเกิล ซึ่งจะเกิดการฟอร์มตัวของคาร์บอนบริเวณพื้นผิวที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



**รูปที่ 3.1** Carbon formation rate over several metal catalysts at 500, and 650°C

ในอดีตที่ผ่านมามีการศึกษาผลกระทบของตัว Support ต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งค่อนข้างน้อย Green and co-workers [24, 25] ศึกษากระบวนการอ๊อกซิไดซ์บางส่วน (partial oxidation) เพื่อผลิตไฮโดรเจนบนตัวเร่งปฏิกิริยา Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, and Pt โดยจากการศึกษาได้ระบุว่าการใช้ตัว supported จำพวกอลูมินา (alumina) ทำให้ปฏิกิริยานี้เกิดได้ดีที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส Erdohelyi et al. [26, 27] ระบุว่าชนิดของตัว Support ไม่มีผลกับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry Reforming) บนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh ในทางกลับกัน Nakamura et al. [28] and Zhang et al. [29] ระบุว่าชนิดของตัว Support มีผลกับการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry Reforming) อย่างมาก โดยได้มีการศึกษาชนิดของตัว Support 2 กลุ่มต่อการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (Dry Reforming)บนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh [29] โดยตัว Support ทั้ง 2 กลุ่มประกอบด้วยตัว Support แบบ reducible ($CeO_2$, $Nb_2O_5$, $Ta_2O_5$, $TiO_2$, and $ZrO_2$), และตัว Support แบบ irreducible ($Al_2O_3$, $La_2O_3$, MgO, $SiO_2$, and $Y_2O_3$) ซึ่งผลของการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.2 ในบรรดาตัว Support แบบ irreducible metal oxide นั้น $Al_2O_3$, $La_2O_3$ และ MgO เป็นตัว Support ที่ทำให้ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เกิดอย่างมีเสถียรภาพมากที่สุด และปฏิกิริยาดังกล่าวบนตัวเร่งปฏิกิริยา Rh บนตัว Support $Al_2O_3$ และ MgO จะมีค่าสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Rh บนตัว Support $La_2O_3$ มาก. ส่วน

เสถียรภาพของปฏิกิริยาสำหรับ Rh บนตัว Support $SiO_2$ และ $Y_2O_3$ มีค่าต่ำกว่า $Al_2O_3$, $La_2O_3$ และ MgO มาก. ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา Rh บนตัว Support แบบ Reducible นั้นจะมีศักยภาพต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งต่ำกว่าการใช้ Support แบบ Irreducible

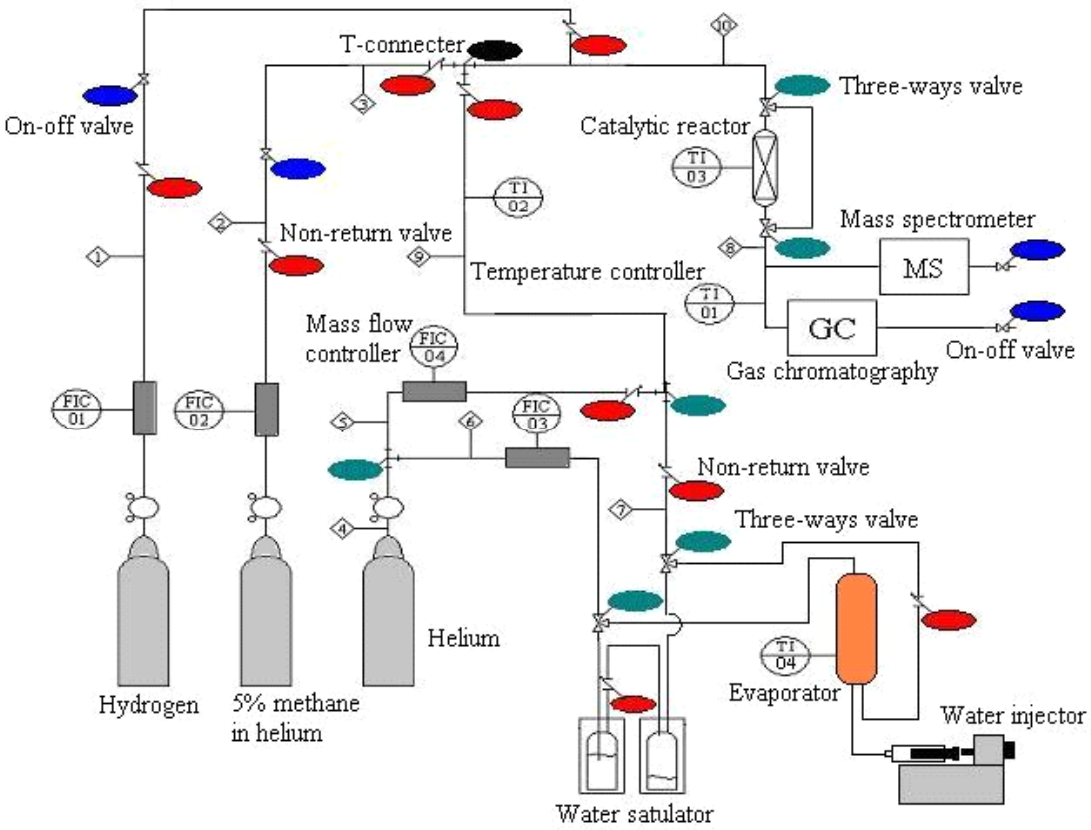



**รูปที่ 3.2** Carbon dioxide reforming activity over Rh catalyst with several supports [29]

# บทที่ 4
# ขั้นตอนการทดลอง

## 4.1. การเตรียมระบบที่ใช้ในการทดลอง

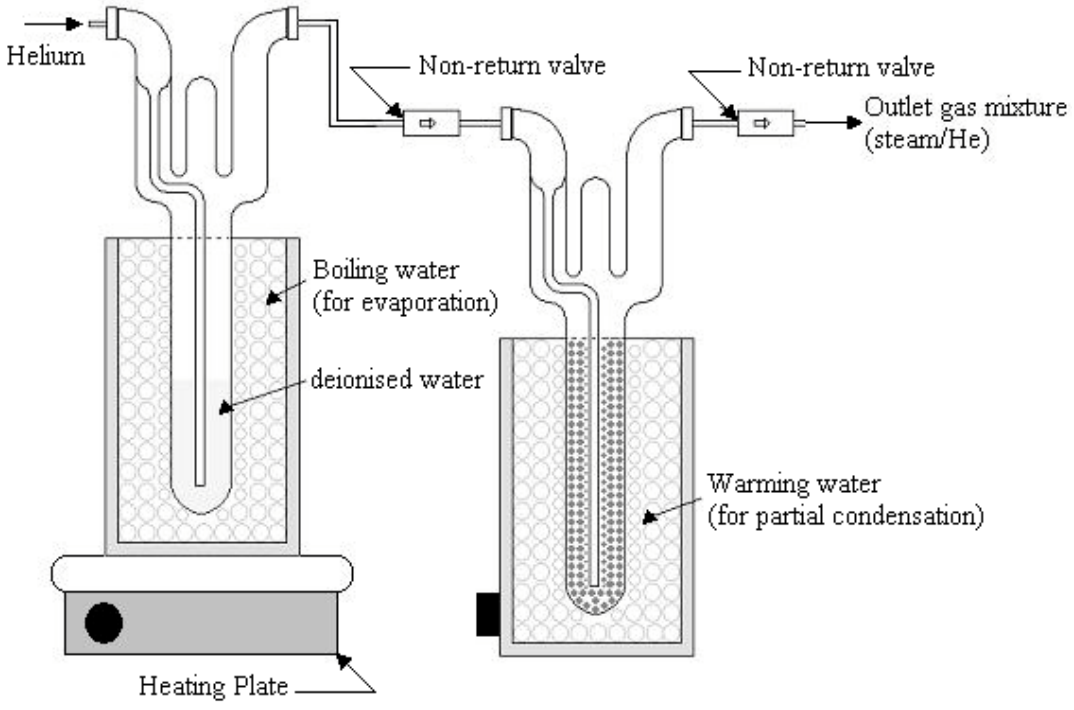
ระบบการทดลองดังรูปที่ 4.1 ได้ถูกสร้างขึ้นเพื่อทำการศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยน้ำและกระบวนการอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง ระบบดังกล่าวถูกออกแบบให้สามารถใช้งานเพื่อการศึกษาได้ทั้งในสภาวะระบบคงที่ (Steady State Study) และในสภาวะที่ระบบเปลี่ยนแปลงตามเวลา (Transient Study) จากรูปดังกล่าว ท่อที่ใช้ทั้งหมดทำด้วย Stainless Steel ขนาด 1/8 หรือ 1/16 นิ้ว และประกอบต่อกันด้วย non-return valves, three-way valves, elbows, reductions, expansions และ on-off valves จากบริษัท Swagelok



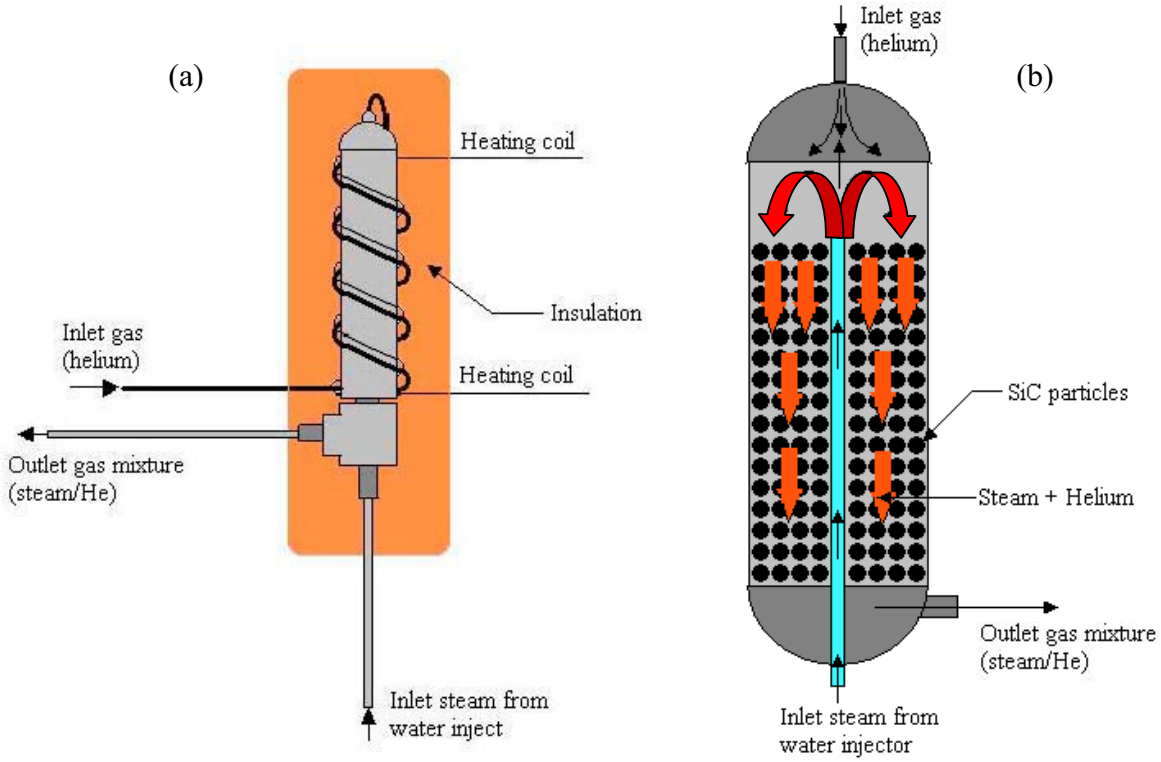

**รูปที่** 4.1 ระบบที่ใช้ในการทดลอง

ระบบดังกล่าวประกอบด้วย 3 ส่วนใหญ่ๆ คือส่วน Feed สารหรือก๊าซที่ต้องการศึกษาเข้าสู่ระบบ ส่วนที่เกิดปฏิกิริยา และส่วนการวิเคราะห์ผลที่เกิดปฏิกิริยา ในส่วนแรกนั้นก๊าซแต่ละชนิดที่เกี่ยวข้องกับการทดลองซึ่งประกอบด้วยก๊าซมีเทน ไฮโดรเจน ฮีเลียม คาร์บอนไดออกไซด์ และออกซิเจนจะถูกส่งเข้าสู่ระบบโดยมี Mass Flow Controllers เป็นตัวควบคุมการไหลของก๊าซแต่ละชนิด ซึ่งก่อนการทดลองทุกครั้งต้องทำการ Calibrate เครื่อง Mass Flow Controller เหล่านี้เพื่อป้องกนความผิดพลาดที่อาจจะเกิดขึ้นเช่นการรั่วของระบบ หรือการเกิด Pressure Drop เป็นต้น

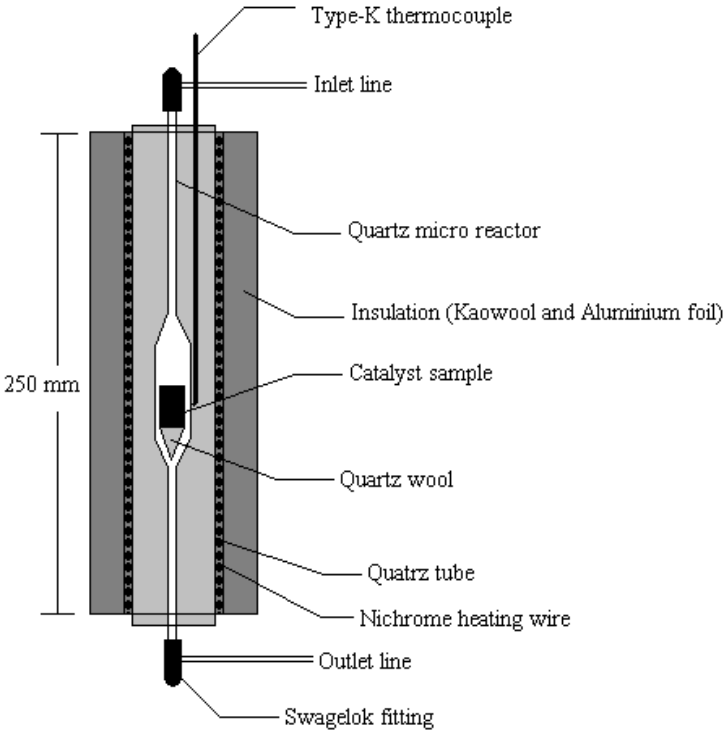
นอกจากการใช้ Mass Flow Controller ป้อนก๊าซต่างๆ เข้าสู่ระบบแล้ว ระบบนี้มีอุปกรณ์เพื่อทำการป้อนน้ำ หรือไอน้ำเข้าสู่ระบบเช่นกันเพื่อทำการศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำ โดยอุปกรณ์ดังกล่าวมี 2 ชนิดแล้วแต่ลักษณะของงานที่ทำการทดลอง ประกอบด้วยเครื่อง Saturator/Condenser และเครื่อง Evaporator ข้อดีของเครื่อง Evaporator คือสามารถป้อนไอน้ำเข้าสู่ระบบได้ในปริมาณที่คงที่และแน่นอนกว่าเครื่อง Saturator/Condenser แต่ข้อเสียของเครื่องดังกล่าวคือสามารถทำการป้อนน้ำได้เพียง 6-7 ชั่วโมงเท่านั้น (หลังจากนั้นต้องทำการเติมน้ำอีกครั้ง) ดังนั้นในการทดลองที่ต้องใช้ระยะเวลานาน เครื่อง Saturator/Condenser จะถูกใช้แทนที่ รูปที่ 4.2 และ 4.3 แสดงเครื่องมือทั้ง 2 ชนิดดังกล่าว




**รูปที่ 4.2** Saturator/condenser system




**รูปที่** 4.3 Evaporator system




**รูปที่** 4.4 Catalytic Reactor

ในส่วนที่ 2 ของระบบ หรือส่วนที่เกิดปฏิกิริยาขึ้นนั้นจะประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ (Catalytic Reactor) ซึ่งอยู่ภายในเตาเผา (Furnace) รูปที่ 4.4 แสดงระบบดังกล่าว ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ทำจาก Quartz มีขนาดยาว 30 เซนติเมตร ซึ่งเหตุผลที่เลือกใช้ Quartz แทนที่จะใช้ Stainless Steel เพื่อป้องกันการเกิดคาร์บอนบริเวณผิวด้านในของท่อ เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้สูงถึง 800 องศาเซลเซียส

ในส่วนสุดท้ายหรือส่วนวิเคราะห์ผลนั้นจะใช้เครื่องมือ 2 ชนิดศึกษาผลของปฏิกิริยาคือ Gas Chromatography และ Mass Spectometer โดยเครื่อง Gas Chromatography จะใช้วิเคราะห์ผลในงานที่สภาวะของระบบคงที่ (Steady State Condition) ส่วน Mass Spectrometer จะใช้วิเคราะห์ผลในงานที่สภาวะของระบบมีการเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา (Transient Condition) และเครื่อง Mass Spectrometer ยังถูกใช้เพื่อทำการศึกษาปริมาณของคาร์บอนที่เกิดขึ้นบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นกันโดยใช้กระบวนการ Temperature Program Oxidation (TPO)

เครื่อง Gas Chromatography ที่ใช้เป็นเครื่อง Shimadzu 14B มีคอลัมน์ชนิด Porapak Q อยู่ภายใน และมี Detector 2 ชนิดคือ Thermal Conductivity Detector (TCD) และ Frame Ionized Detector (FID) การคำนวณปริมาณของก๊าซในท่อที่เข้าสู่ Gas Chromatography จะใช้ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใช้กราฟกับปริมาณก๊าซที่เข้ามา โดยอาศัย Internal Standardization Method ในการคำนวณความสัมพันธ์ซึ่งจะอยู่ในรูปของค่า Response Factor (RF) ดังแสดงในสมการด้านล่าง

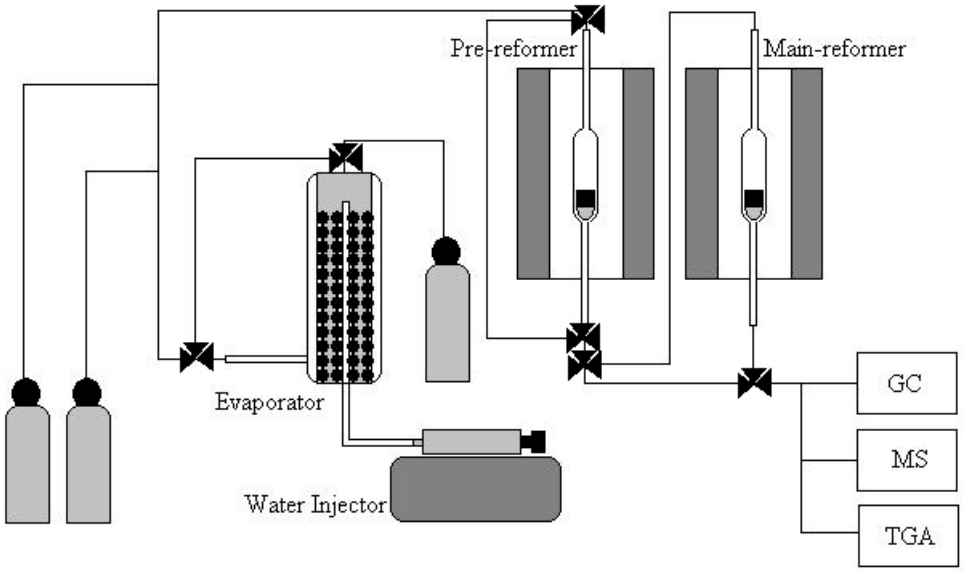
$$RF = \frac{concentration\ (atm)}{peak\ area}$$

จากการทดลองค่า Response Factor ของก๊าซแต่ละชนิดมีดังนี้

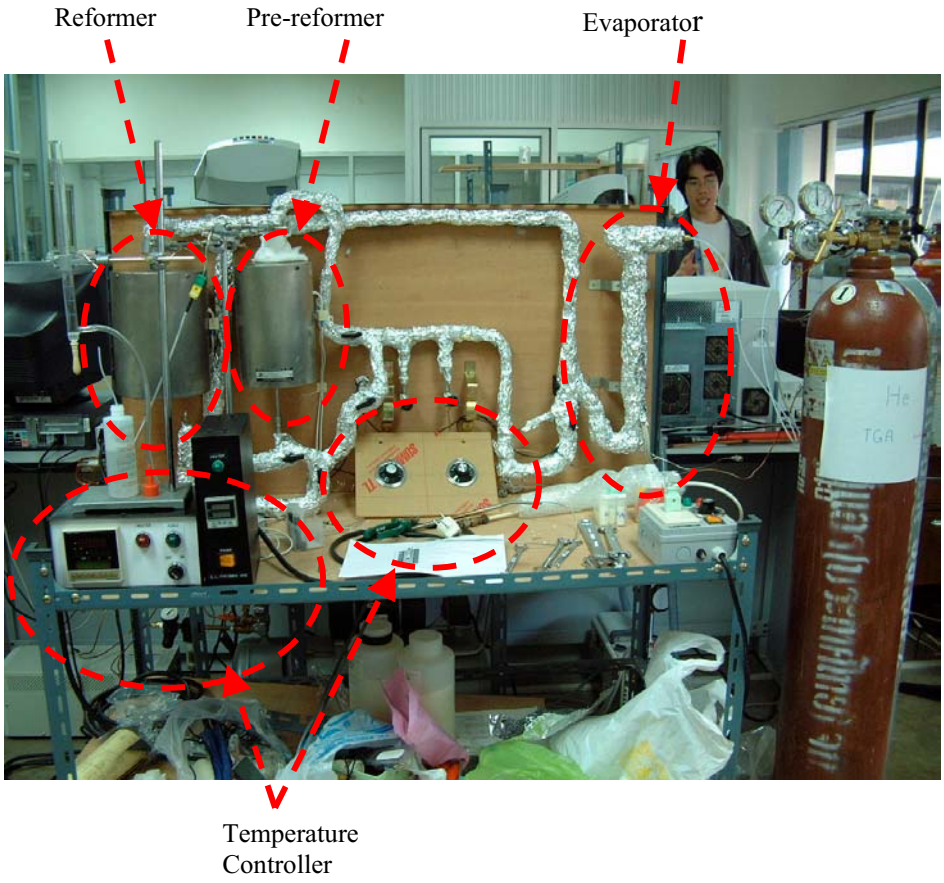
| Gas | RF | RF relative to $O_2$ | Retention time (min) |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 0.45 | 1.40 | 0.50 |
| $O_2$ | 0.32 | 1.0 | 1.01 |
| CO | 0.26 | 0.81 | 1.03 |
| $CH_4$ | 0.12 | 0.37 | 1.43 |
| $CO_2$ | 0.29 | 0.90 | 2.44 |
| $H_2O$ | 0.21 | 0.65 | 6.51 |

ในส่วนของเครื่อง Mass Spectrometer ที่ใช้นั้นเป็นเครื่อง QMS ของบริษัท ESS การคำนวณหาปริมาณก๊าซแต่ละชนิดในท่อจะอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณก๊าซกับความสูงของสัญญาณที่ได้รับโดยใช้หลักการ External Standardization

นอกจากนั้นแล้ว เพื่อให้สามารถดำเนินการทดลองได้อย่างมีประสิทธิภาพ การดำเนินการในขั้นต่อมาคือการปรับปรุง และต่อเติมระบบที่ใช้ในการทดลองโดยเพิ่มเครื่องปฏิกรณ์ (Catalytic Reactor) เป็น 2 เครื่องจากเดิมที่มีเพียงเครื่องเดียว รูปที่ 5 ด้านล่างแสดงระบบที่ถูกออกแบบ และสร้างขึ้นมา โดยระบบดังกล่าวจะถูกต่อเข้ากับเครื่อง Gas Chromatography / Mass Spectrometer (GC-MS) เพื่อให้สามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งแบบ Steady State Condition และ Transient Condition ในส่วนของการวัดปริมาณคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นสามารถดำเนินการได้โดยใช้เครื่อง TGA-MS ดังแสดงในรูปที่ 6




**รูปที่** 4.5 ระบบที่ปรับปรุงขึ้นเพื่อใช้ในการทดลอง




**รูปที่** 4.6 ระบบที่ปรับปรุงขึ้นเพื่อใช้ในการทดลอง

## 4.2 กระบวนการในการทดลอง

ดังที่ได้กล่าวมาในข้างต้น การทดลองสามารถแบ่งเป็น 2 ส่วนใหญ่คือการทดลองที่ Steady State Condition และการทดลองที่ Transient Condition

การทดลองในสภาวะ Steady State Condition จะมีขั้นตอนทั้งสิ้น 5 ขั้นประกอบด้วยการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ การปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้พร้อมก่อนการทดลอง (Pre-Treatment) การส่งผ่านก๊าซทั้งหลายเขาสู่ระบบ การเปลี่ยนความเข้มข้นของก๊าซแต่ละชนิดเพื่อทำการศึกษา และการวิเคราะห์ผลที่ได้รับ ในขั้นตอนแรกคือการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ระบบนั้นต้องมีการทำการทดลองก่อนการทดลองจริง (Preliminary Experiment) เพื่อหาสภาวะของตัวเร่งปฏิกิริยา และระบบที่เหมาะสมแก่การศึกษาที่สุดนั่นคือไม่ให้เกิดสภาวะ Mass and Heat Transfer Limitation โดยสภาวะดังกล่าวประกอบด้วยขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการไหลของก๊าซเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เป็นต้น ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวจะปรากฏอยู่ในบทถัดไป

ในส่วนที่ 2 หรือการปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนการทดลองนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Metallic จะต้องถูก Reduced ด้วยไฮโดรเจนก่อนทำการทดลองจริง ทั้งนี้เพื่อกำจัดสภาวะ Oxidized State ของตัวเร่งปฏิกิริยาให้หมดไป เนื่องจาก Oxidized Metallic Material จะไม่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งที่ดี ในการ Reduce ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะใช้สภาวะการ Reduce ที่ไม่เหมือนกันซึ่งจำเป็นต้องทำการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดเช่นกัน ในส่วนถัดมาคือการป้อนก๊าซที่สนใจเข้าสู่ระบบนั้น สำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยน้ำนั้น ก๊าซสำคัญที่จำเป็นต้องใส่เข้าไปสู่ระบบมี 3 ชนิดคือ มีเทน ไอน้ำ และไฮโดรเจนในปริมาณเล็กน้อย สาเหตุที่ต้องมีการใส่ไฮโดรเจนเข้าไปในปริมาณเล็กน้อยเนื่องจากได้มีการรายงานจากการศึกษากระบวนการนี้ในอดีตที่ผ่านมาว่าการป้อนไฮโดรเจนในปริมาณเล็กน้อยเข้าสู่ระบบสามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งได้อย่างดี และจาก Chemical Mechanism ของกระบวนการดังกล่าวดังแสดงด้านล่างจะพบว่ามีเทนจะไม่สามารถถูกรีฟอร์มเพื่อเปลี่ยนไปไฮโดรเจนได้เลย หรือเปลี่ยนได้น้อยมากหากไม่มีการใส่ไฮโดรเจนเริ่มต้นเข้าสู่ระบบเนื่องจากการ Adsorption ของน้ำในปฏิกิริยาที่ 2 เกิดเร็วก่อนการ Adsorption ของมีเทนในปฏิกิริยาที่ 1 มาก

$$CH_4 + n^* \rightarrow CH_x\text{-}^*n + (4\text{-}x)/2H_2 \quad (1)$$

$$H_2O + * \Leftrightarrow O\text{-}^* + H_2 \quad (2)$$

$$CHx\text{-}^*n + O\text{-}^* \rightarrow CO + x/2H_2 + (n+1)^* \quad (3)$$

$$H_2 + 2^* \Leftrightarrow 2H\text{-}^* \quad (4)$$

**ในการทดลองเพื่อหาศึกษาเสถียรภาพ** (Stability) **และศักยภาพ** (Activity) **ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นความเข้มข้นของมีเทนเข้าสู่ระบบคือ** 4% **ความเข้มข้นของไอน้ำเข้าสู่ระบบคือ** 10% **และความเข้มข้นของก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้คือ** 1% **ส่วนอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาคือ** 800 **องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูงทั้ง** MCFC **และ** SOFC **ซึ่งการศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิ่งที่อุณหภูมิดังกล่าวสามารถใช้ประโยชน์ในการศึกษานี้เพื่อประยุกต์ใช้งานแบบ** Internal Reforming **ได้ง่ายขึ้น**

สำหรับการทดลองในสภาวะ Transient Condition จะมีขั้นตอนทั้งสิ้น 5 ขั้นเช่นกันประกอบด้วย การใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ การปรับสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาให้พร้อมก่อนการทดลอง (Pre-Treatment) การส่งผ่านก๊าซทั้งหลายเขาสู่ระบบ การเพิ่มอุณหภูมิตามที่ได้โปรแกรมไว้ (Temperature Program) ซึ่งจะใช้ในงาน Temperature Program Reduction (TPR), Temperature Program Reaction (TPRx), Temperature Program Hydrogenation (TPH), Temperature Program Oxidation (TPO) เพื่อศึกษาการเกิดคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา และการวิเคราะห์ผลที่ได้รับ ในงาน Temperature Program (TP) นั้นแต่ละปรเภทจะมีการใช้ก๊าซต่างชนิดกันโดยจะใช้ 5% ไฮโดรเจนในงาน TPR และ TPH ใช้ 5% มีเทนในงาน TPRx และใช้ 10% อ็อกซิเจนในงาน TPO โดยจะสั่งให้อุณหภูมิของระบบสูงขึ้นจากที่อุณหภูมิห้องขึ้นไปที่ 900 องศาเซลเซียสโดยใช้อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

## 4.3 การคำนวณผลที่ได้จากการทดลอง

เมื่อได้ผลการทดลองจาก Gas Chromatography แล้วการหาค่า Methane Conversion ($X_{CH4}$) จะสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของพื้นที่ใต้กราฟใน Chromatogram ($A_x$) กับค่า Response Factor (RF) ของแต่ละ Component โดยใช้สมการดังแสดงด้านล่าง

$$X_{CH_4} = \frac{\left(RF_{CO} * A_{CO}\right) + \left(RF_{CO_2} * A_{CO_2}\right)}{\left(RF_{CH_4} * A_{CH_4}\right) + \left(RF_{CO} * A_{CO}\right) + \left(RF_{CO_2} * A_{CO_2}\right)}$$

โดยสมการดังกล่าวสามารถใช้ได้บนสมมุติฐานที่คาร์บอนของมีเทนทั้งหมดเปลี่ยนไปเป็นคาร์บอนมอนออกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนค่า Rate ของการเกิดปฏิกิริยาจะใช้ผลของค่า Methane Conversion ที่คำนวณได้ในการหา ดังแสดงในสมการด้านล่าง

$$Rate = \frac{F_{CH_4} * X_{CH_4}}{W_{Cat}}$$

## 4.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ในการทดอลงนี้ประกอบด้วยสาร Metallic Material คือ Rh, Pd, Pt และ Ni ส่วนตัว Support ซึ่งเป็น Oxide Material ประกอบด้วย $Al_2O_3$, MgO, $ZrO_2$, $CeO_2$, $CeO_2$-$ZrO_2$ และ $TiO_2$ ซึ่งสาร Support เหล่านี้ยกเว้น $CeO_2$ และ $CeO_2$-$ZrO_2$ สามารถหาซื้อได้ทั่วไป (Commercial Grade) ส่วนสารเริ่มต้นที่จะใช้เตรียม Metallic Catalyst นั้นจะใช้สาร Metal Chloride ($MtCl_x$) โดย Mt คือ Rh, Pd, Pt และ Ni นั่นเอง ทำการละลายในน้ำในอัตราส่วนที่เหมาะสม และทำการ Impregnate สาร Metal เหล่านี้บนตัว Commercial Support ต่างๆ โดยนำมาผสมกันและใช้อัตราการกวน 100 rpm เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการระเหยอย่างช้าๆ นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และนำไปเผา (Calcination) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

ส่วนตัว Support $CeO_2$ และ $CeO_2$-$ZrO_2$ ที่ใช้ในการทดลองนั้นจะทำการเตรียมขึ้นมาเองโดยอาศัยกระบวนการ Co-Precipitation ซึ่งในการเตรียม $CeO_2$ นั้นสารเริ่มต้นที่ใช้คือสารประกอบไนเตรท ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.0%)) เมื่อผสมสารนี้เข้ากับ Ammonium Hydroxide แล้วสารประกอบ Cerium Hydroxide ($Ce(OH)_4$) จะตกตะกอนออกมา ทำการกวนติดต่อกัน 3 ชั่วโมงเพื่อให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสมบูรณ์ จากนั้นก็กรองสารดังกล่าวออกมา ทำการล้างด้วยน้ำ และเอทานอลเพื่อป้องกันการเกิด Agglomeration ของแต่ละโมเลกุล นำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง และนำไปเผา (Calcination) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเพื่อรอการใช้งานต่อไป

สำหรับการเตรียมตัว Support $CeO_2$-$ZrO_2$ นั้นจะมีกระบวนการคล้ายกับการเตรียม $CeO_2$ แต่ก่อนการผสม Ammonium Hydroxide เข้าไปนั้นจะทำการผสม$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.0%) ด้วย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (99.0%) ในอัตราส่วนที่เหมาะสมก่อน

## 4.5 การทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Physical Characterization)

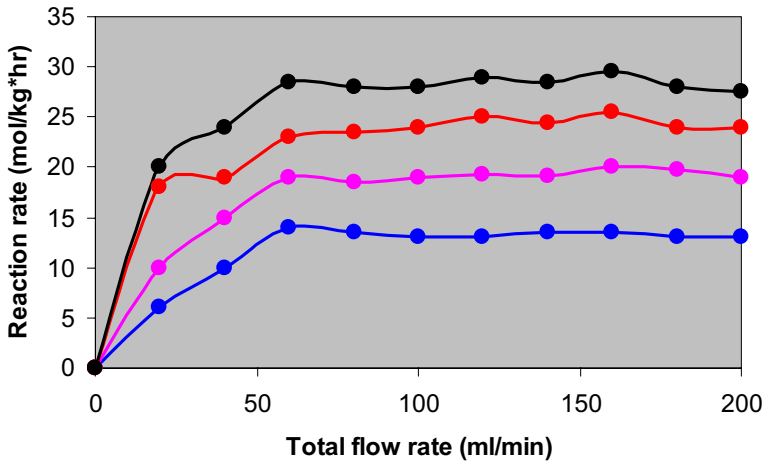
ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก่อนและหลังการทดลองจะถูกนำไปทดสอบคุณสมบัติทางกายภาพเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากปฏิกิริยา โดยการทดสอบดังกล่าวจะประกอบด้วยการใช้ Brunauer-Emmett-Teller (BET) method เพื่อหาพื้นที่ผิวต่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ X-ray powder diffraction (XRPD) เพื่อศึกษาองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดลอง การใช้ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการทดลอง และการใช้ electron microscopy (SEM, and EDX) เพื่อศึกษาโครงสร้างบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง

# บทที่ 5
# การผลิตไฮโดรเจนจากสารตั้งต้นที่มีองค์ประกอบเป็นมีเทน

## 5.1 การทดลองเบื้องต้นเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง

ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว อุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบอุณหภูมิสูงอยู่ที่ประมาณ 700-900 องศาเซลเซียส ดังนั้นในการศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิ่งนั้นอุณหภูมิที่ทำการศึกษาก็ควรจะอยู่ในช่วงนี้ด้วย และเพื่อให้ผลที่ได้จากการศึกษาไม่มีผลกระทบของ Mass และ Heat Transfer Limitations เข้ามาเกี่ยวข้องด้วย การเลือกใช้อัตราการไหลของก๊าซ ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นสิ่งสำคัญยิ่งซึ่งต้องมีการทดลองเพื่อเลือกสภาวะที่เหมาะสมที่สุดดังแสดงต่อไปนี้

เพื่อหาอัตราการไหลของก๊าซเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่เหมาะสมที่สุด อัตราการไหลรวมของก๊าซถูกเปลี่ยนค่าตั้งแต่ 20 ถึง 200 ml/min โดยตัวเร่งปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้คือ $Ni/Al_2O_3$ มีน้ำหนัก 50 mg และใช้มีเทน 5% น้ำ 10% ไฮโดรเจน 1% ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองเปลี่ยนค่าอัตราการไหลของก๊าซภายในดังแสดงในรูปที่ 6.1 พบว่าที่อัตราการไหลต่ำกว่า 80 ml/min นั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าแปรผันตามอัตราการไหลซึ่งเนื่องมาจากการเกิด Mass Transfer ระหว่างก๊าซโดยรอบ (Bulk Gas) กับก๊าซบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้น แต่ถ้าอัตราการไหลของก๊าซสูงกว่า 80 ml/min แล้วค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะไม่เปลี่ยนแปลงตามอัตราการไหลซึ่งเป็นช่วงที่ควรใช้ในการทดลอง ดังนั้นในการทดลองทุกครั้ง อัตราการไหลของก๊าซรวมจะถูกกำหนดให้คงที่ที่ 100 ml/min




**รูปที่** 5.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งกับอัตราการไหลโดยรวมของก๊าซผ่านระบบบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Al_2O_3$ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

นอกจากผลของอัตราการไหลโดยรวมแล้ว ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาก็มีผลต่อกระบวนการเช่นกัน เพื่อหาขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด กระบวนการรีฟอร์มมิ่งโดยใช้ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันระหว่าง 100 ถึง 500 μm จึงถูกดำเนินการภายในสภาวะการทดลองเดียวกับการศึกษาผลของอัตราการไหล ซึ่งจากการทดลองพบว่าเมื่อขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 100-200 μm ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างจะคงที่ ดังนั้นขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงดังกล่าวจึงถูกใช้ในการทดลอง

เมื่อใช้สภาวะดังกล่าวในการทดลองแล้ว อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่หาได้จากการทดลองน่าจะเป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจริง (Intrinsic Rate) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงต่างๆ ที่เกิดขึ้นน่าจะเป็นผลมาจากชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น

## 5.2 การศึกษาศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งมีเทนด้วยน้ำ

ในระยะเริ่มต้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจเช่น $Ni/Al_2O_3$ หรือ $Ni/Ce\text{-}ZrO_2$ ถูกเลือกเพื่อศึกษาคุณสมบัติต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งอย่างละเอียด โดยการดำเนินการทดลองจะประกอบด้วยการศึกษาคุณสมบัติต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งอย่างละเอียดเช่นการหาผลของการเติมน้ำ หรือการเติมไฮโดรเจนมากขึ้นในสายป้อนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว รวมถึงการศึกษาเพื่อหาค่า Chemical Mechanism ของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเพื่อใช้ประโยชน์ต่อไป หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่เช่น $CeO_2$ ก็จะถูกศึกษาในระดับลึกเช่นกัน ถึงแม้สารดังกล่าวจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งต่ำเมื่อเทียบกับ Metallic Catalyst แต่สารดังกล่าวมีประโยชน์ในแง่ที่มีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนที่ผิวสูงมาก ซึ่งถ้าทำการศึกษาและเลือกใช้สารดังกล่าวอย่างถูกวิธีจะมีประโยชน์ต่อกระบวนการผลิตไฮโดรเจนมาก

### 5.2.1 ผลของมีเทนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง

ในการทดลองนี้ความเข้มข้นของก๊าซมีเทนในสายป้อนจะถูกเปลี่ยนค่าโดยควบคุมความเข้มข้นของสารชนิดอื่นๆ ให้คงที่ ซึ่งผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 5.1 โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของมีเทน ซึ่งจากการคำนวณพบว่าค่า Reaction Order ของมีเทนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดมีค่าเท่ากับ 1 เสมอ การคำนวนหา Reaction Order สามารถทำได้จากสมการด้านล่างนี้

$$Rate = k' P_X{}^n P_{CH_4}{}^m$$

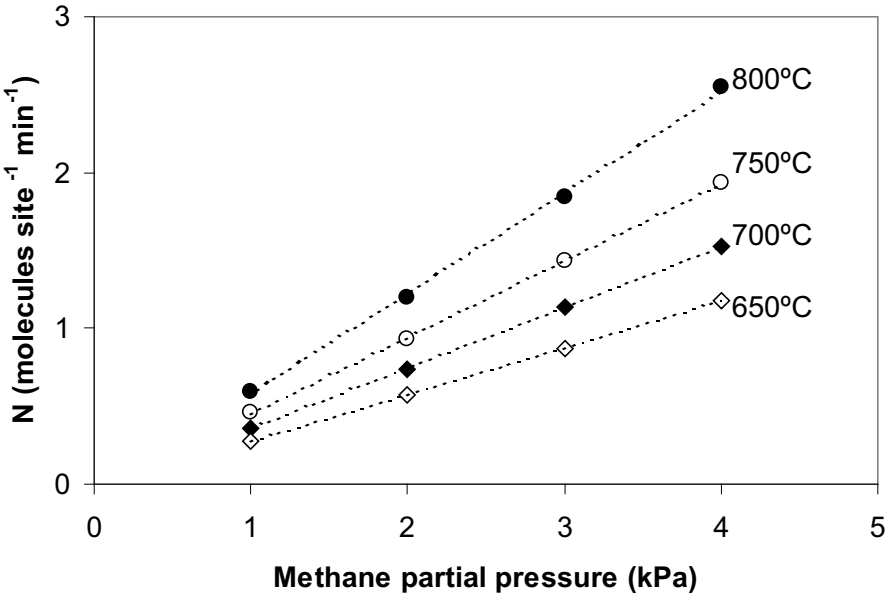
$$Rate = (k' P_X{}^n) * P_{CH_4}{}^m$$

$$Rate = k * P_{CH_4}{}^m$$

$$\ln(Rate) = \ln(k) + m(\ln P_{CH_4})$$

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

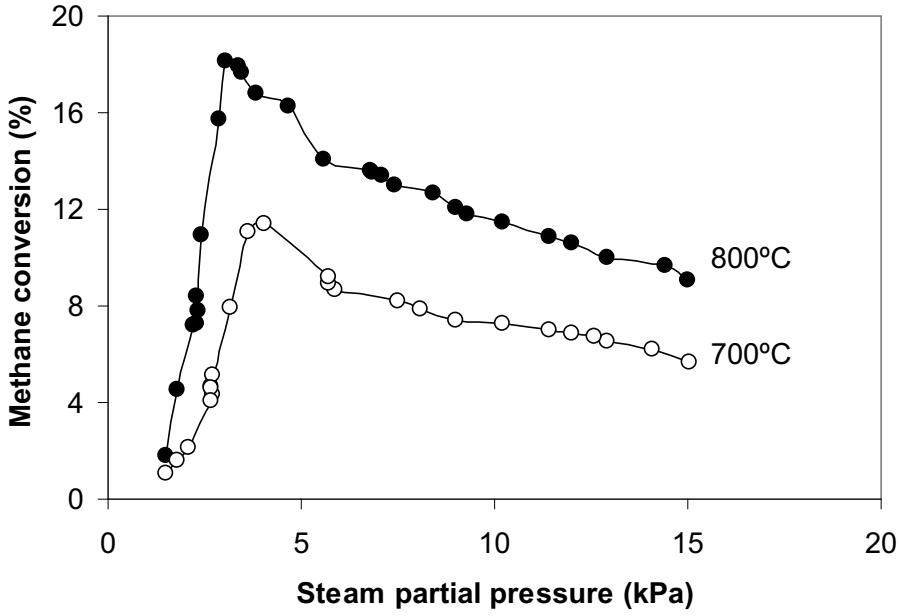
$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{E}{R}(\frac{1}{T})$$




**รูปที่** 5.1 ผลของมีเทนต่ออัตราการเกิดไฮโดรเจนสำหรับ Ni/Ce-$ZrO_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

### 5.2.2 ผลของน้ำต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง

การทดลองนี้จะคล้ายคลึงกับการศึกษาผลของมีเทนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง แต่จะเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของไอน้ำเข้าสู่ระบบไปเรื่อยๆ โดยควบคุมให้ความเข้มข้นของมีเทนมีค่าคงที่ ผลของการเปลี่ยนความเข้มข้นของน้ำดังแสดงในรูปที่ 5.2 ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไอน้ำมีค่าเพิ่มขึ้นในช่วงแรกๆ แต่จากนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของไอน้ำเข้าสู่ระบบไปเรื่อยๆ




**รูปที่** 5.2 ผลของปริมาณน้ำต่ออัตราการเกิดไฮโดรเจนสำหรับ Ni/Ce-$ZrO_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

สาเหตุดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากกระบวนการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยน้ำดังแสดงด้านล่าง

$$CH_4 + n^* \rightarrow CH_x\text{-}^*n + (4\text{-}x)/2H_2 \quad (5.1)$$

$$H_2O + * \Leftrightarrow O\text{-}^* + H_2 \quad (5.2)$$

$$CH_x\text{-}^*n + O\text{-}^* \rightarrow CO + x/2H_2 + (n+1)^* \quad (5.3)$$

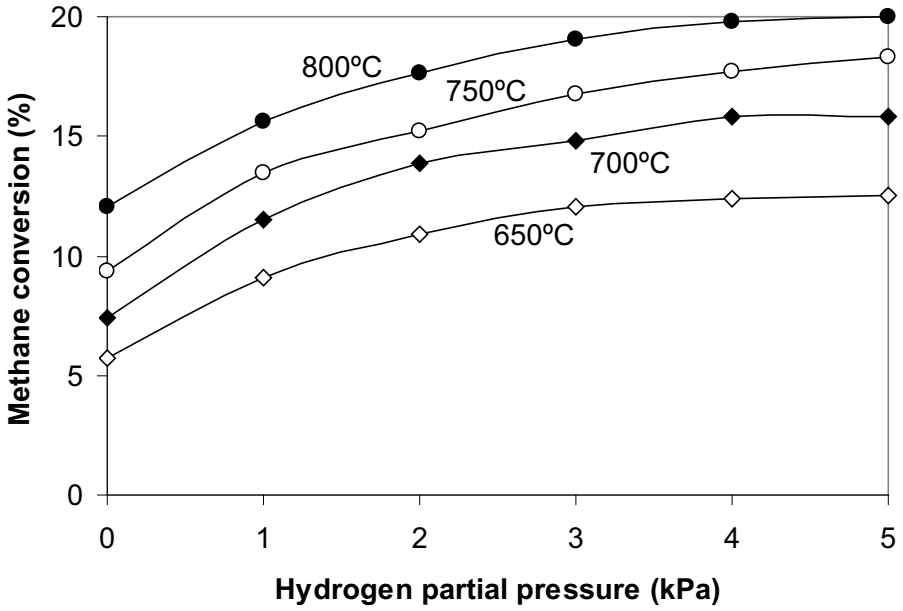
$$H_2 + 2^* \Leftrightarrow 2H\text{-}^* \quad (5.4)$$

การที่เพิ่มความเข้มข้นของน้ำในช่วงแรก น้ำจะถูกดูดซึมบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (*) เพื่อฟอร์ม O-* และทำปฏิกิริยากับมีเทนที่ถูกดูดซึมบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ($CH_x$-*n) ในสมการที่ 5.3 แต่เมื่อมีปริมาณน้ำมากเกินไปการดูดซึมน้ำบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะขัดขวางการดูดซึมมีเทนบนตัวเร่งปฏิกิริยาในสมการที่ 5.1 และทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง

### 5.2.3 ผลของไฮโดรเจนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง

ในการทดลองนี้ จะมีการเติมก๊าซไฮโดรเจนด้วยความเข้มข้นต่างๆ เข้าไปในสายป้อน และควบคุมความเข้มข้นของสารชนิดอื่นๆ ให้คงที่ ซึ่งผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 5.3 โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดจะมีค่าเข้าใกล้ 0 มากเมื่อไม่มีการเติมไฮโดรเจนเข้าสู่สายป้อนเลย และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้น การที่ไฮโดรเจนสามารถเพิ่มอัตรา

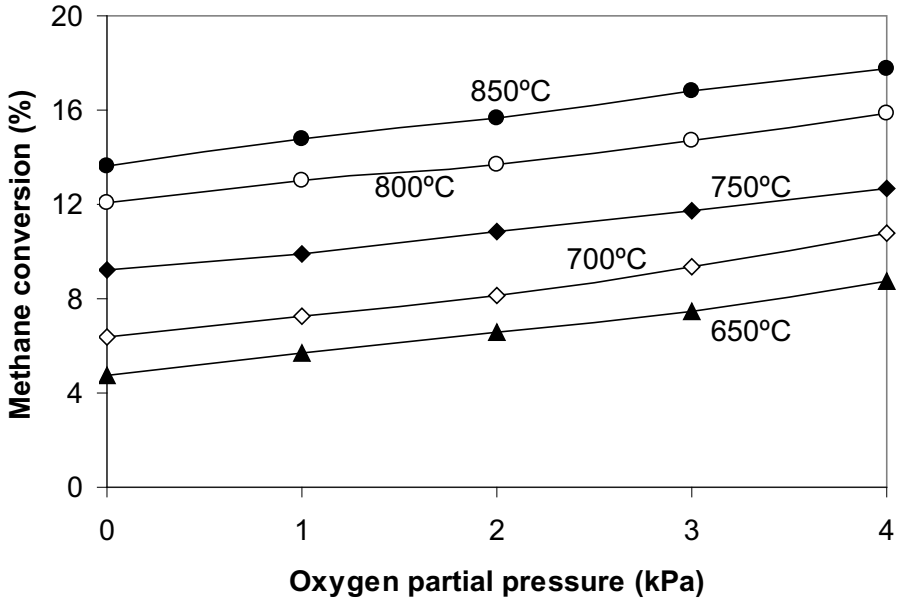
การเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งได้เนื่องมาจากการที่ไฮโดรเจนช่วยยับยั้งการดูดซึมของน้ำที่มากเกินไปบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั่นเอง




**รูปที่** 5.3 ผลของปริมาณไฮโดรเจนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของ Ni/Ce-$ZrO_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

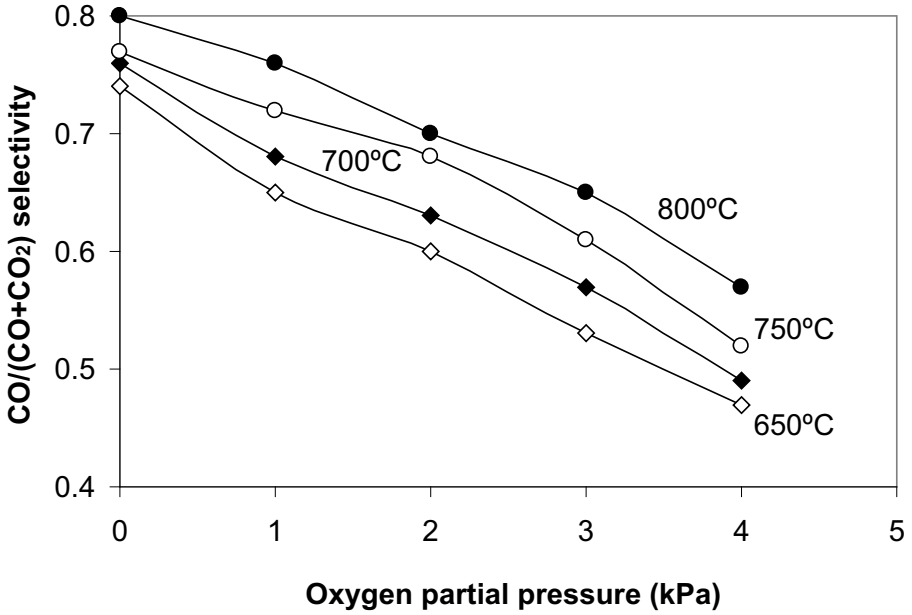
### 5.2.4 ผลของออกซิเจนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง

ในการทดลองนี้ จะมีการเติมก๊าซออกซิเจนด้วยความเข้มข้นต่างๆ เข้าไปในสายป้อน และควบคุมความเข้มข้นของสารชนิดอื่นๆ ให้คงที่ซึ่งผลที่ได้ดังแสดงใน รูปที่ 5.4




**รูปที่** 5.4 ผลของปริมาณออกซิเจนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของ Ni/Ce-$ZrO_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

อัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา Ni/Ce-$ZrO_2$ จะมีค่าเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อความเข้มข้นของออกซิเจนมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ความเข้มข้นของไฮโดรเจน และคาร์บอน มอนออกไซด์ซึ่งสามารถใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิงได้จะมีค่าลดลงดังแสดงในรูปที่ 5.5 เนื่องจากคาร์บอนมอนออกไซด์ถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนที่เติมเข้ามาและเปลี่ยนสภาพกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนไฮโดรเจนก็จะถูกเปลี่ยนรูปไปเป็นน้ำ




**รูปที่** 5.5 ผลของปริมาณ CO/(CO+$CO_2$) ต่ออัตราการเกิดไฮโดรเจนสำหรับ Ni/Ce-$ZrO_2$

ตารางที่ 5.1 ในหน้าถัดไปแสดงค่า Reaction Order เปรียบเทียบระหว่าง Ni/$Al_2O_3$ และ Ni/Ce-$ZrO_2$ ของก๊าซทุกชนิดที่ดำเนินการทดลอง

**Table 5.1**
Reaction orders for the components of interest ($CH_4$, $H_2O$, and $H_2$) from methane steam reforming over Ni/Ce-$ZrO_2$ (Ce/Zr = 3/1) and Ni/$Al_2O_3$ at different operating conditions

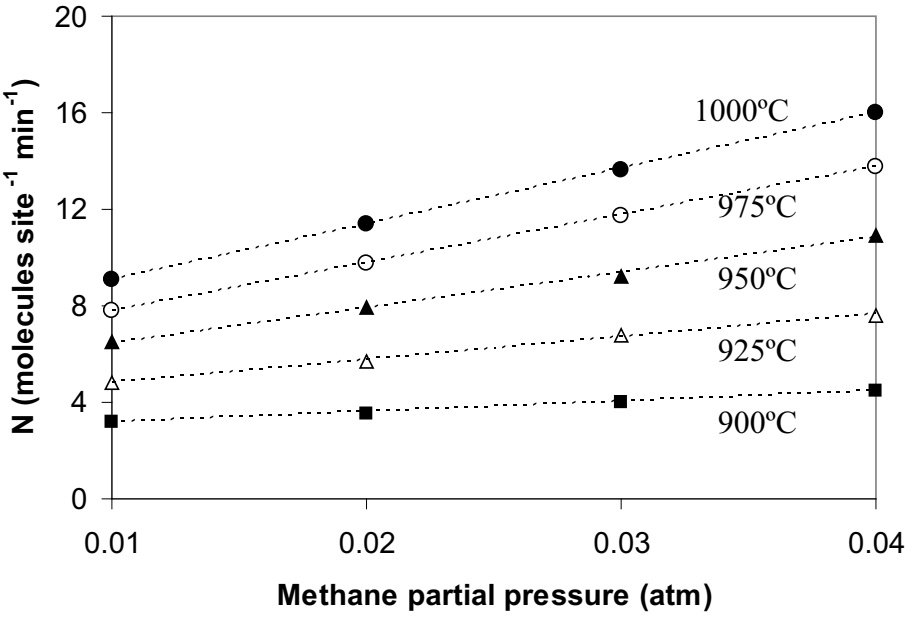
| Components of interest | Temperature (°C) | Other inlet compositions | Reaction order for components of interest | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Ni/Ce-$ZrO_2$ (Ce/Zr=3/1) | Ni/$Al_2O_3$ |
| Methane | 650-800 | 9kPa $H_2O$ / 0 kPa $H_2$ | 1.0 ± 0.04 | 1.0 ± 0.01 |
| (1-4 kPa) | | 12kPa $H_2O$ / 0 kPa $H_2$ | 1.0 ± 0.05 | 1.0 ± 0.01 |
| | | 15kPa $H_2O$ / 0 kPa $H_2$ | 1.0 ± 0.02 | 1.0 ± 0.02 |
| | | 9kPa $H_2O$ / 1 kPa $H_2$ | 1.0 ± 0.02 | 1.0 ± 0.01 |
| | | 9kPa $H_2O$ / 3 kPa $H_2$ | 1.0 ± 0.01 | 1.0 ± 0.03 |
| | | 9kPa $H_2O$ / 5 kPa $H_2$ | 1.0 ± 0.03 | 1.0 ± 0.01 |
| Hydrogen | 650 | 9kPa $H_2O$ / 3 kPa $CH_4$ | 0.18 | 0.31 |
| (1-4 kPa) | 700 | 9kPa $H_2O$ / 3 kPa $CH_4$ | 0.20 | 0.28 |
| | 750 | 9kPa $H_2O$ / 3 kPa $CH_4$ | 0.18 | 0.34 |
| | 800 | 9kPa $H_2O$ / 3 kPa $CH_4$ | 0.19 | 0.33 |
| | 700 | 9kPa $H_2O$ / 1 kPa $CH_4$ | 0.18 | 0.29 |
| | 700 | 9kPa $H_2O$ / 5 kPa $CH_4$ | 0.20 | 0.32 |
| | 700 | 12kPa $H_2O$ / 3 kPa $CH_4$ | 0.25 | 0.39 |
| | 700 | 15kPa $H_2O$ / 3 kPa $CH_4$ | 0.28 | 0.42 |
| Hydrogen | 650 | 9kPa $H_2O$ / 3 kPa $CH_4$ | - 0.31 | - 0.15 |
| (12-18 kPa) | 700 | 9kPa $H_2O$ / 3 kPa $CH_4$ | - 0.30 | - 0.16 |
| | 800 | 9kPa $H_2O$ / 3 kPa $CH_4$ | - 0.34 | - 0.15 |
| Steam | 650 | 0kPa $H_2$ / 3 kPa $CH_4$ | - 0.39 | - 0.37 |
| (5-15 kPa) | 700 | 0kPa $H_2$ / 3 kPa $CH_4$ | - 0.40 | - 0.39 |
| | 750 | 0kPa $H_2$ / 3 kPa $CH_4$ | - 0.38 | - 0.41 |
| | 800 | 0kPa $H_2$ / 3 kPa $CH_4$ | - 0.42 | - 0.40 |
| | 700 | 1kPa $H_2$ / 3 kPa $CH_4$ | - 0.31 | - 0.31 |
| | 700 | 2kPa $H_2$ / 3 kPa $CH_4$ | - 0.25 | - 0.24 |
| | 700 | 3kPa $H_2$ / 3 kPa $CH_4$ | - 0.22 | - 0.19 |

## 5.3 การใช้ $CeO_2$ ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง

นอกจากตัวเร่งปฏิกิริยา Metallic Catalysts ที่กล่าวมาแล้ว สาร $CeO_2$ ก็ถูกศึกษาเช่นกัน โดยกระบวนการที่เลือกศึกษาคือกระบวนการ Dry Reforming ซึ่งถึงแม้สารดังกล่าวจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งต่ำเมื่อเทียบกับ Metallic Catalysts แต่สารดังกล่าวมีประโยชน์ในแง่ที่มีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนที่ผิวสูงมาก ซึ่งถ้าทำการศึกษาและเลือกใช้สารดังกล่าวอย่างถูกวิธีจะมีประโยชน์ต่อกระบวนการผลิตไฮโดรเจนมาก

### 5.3.1 ผลของมีเทนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$

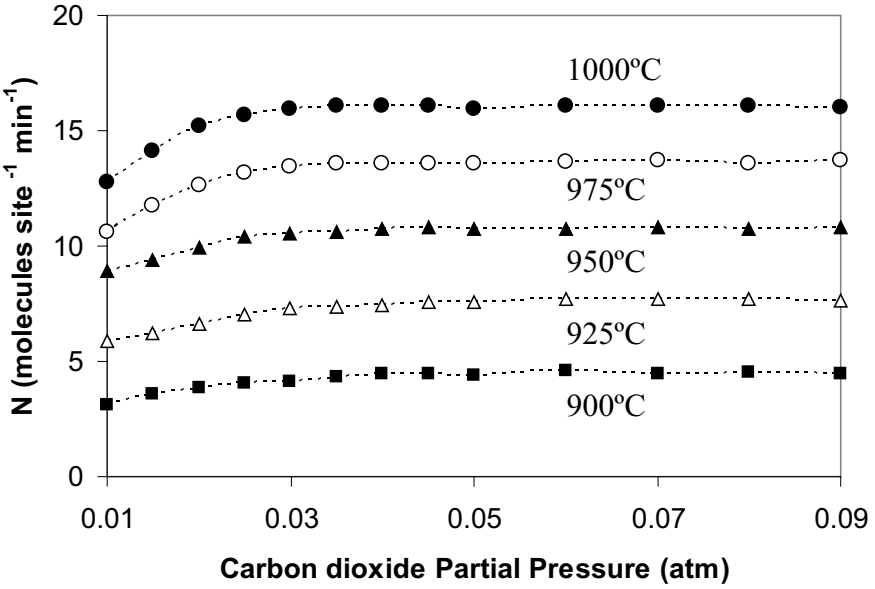
เช่นเดียวกับการทดลองสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Metallic Catalysts ในการทดลองนี้ ความเข้มข้นของก๊าซมีเทนในสายป้อนจะถูกเปลี่ยนค่าโดยควบคุมความเข้มข้นของสารชนิดอื่นๆ ให้คงที่ ซึ่งผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 5.6 โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ มีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของมีเทนเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดที่ได้กล่าวมาแล้ว แต่จากการคำนวณพบว่าค่า Reaction Order ของมีเทนสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ มีค่าเท่ากับ 0.5 ซึ่งน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Metallic Catalysts




**รูปที่** 5.6 ผลของปริมาณมีเทนต่ออัตราการเกิดไฮโดรเจนสำหรับ $CeO_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

### 5.3.2 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$

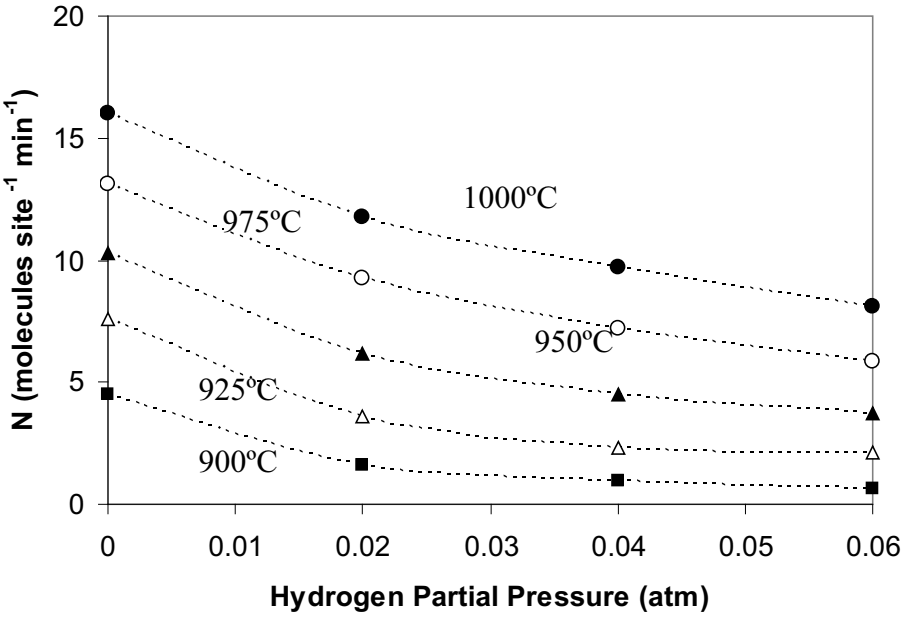
ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์เข้าสู่ระบบจะถูกเปลี่ยนไปเรื่อยๆ โดยควบคุมให้ความเข้มข้นของมีเทนมีค่าคงที่ ผลของการเปลี่ยนความเข้มข้นของน้ำดังแสดงในรูปที่ 5.7 ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น




**รูปที่ 5.7** ผลของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ต่ออัตราการเกิดไฮโดรเจนสำหรับ $CeO_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

### 5.3.3 ผลของไฮโดรเจนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$

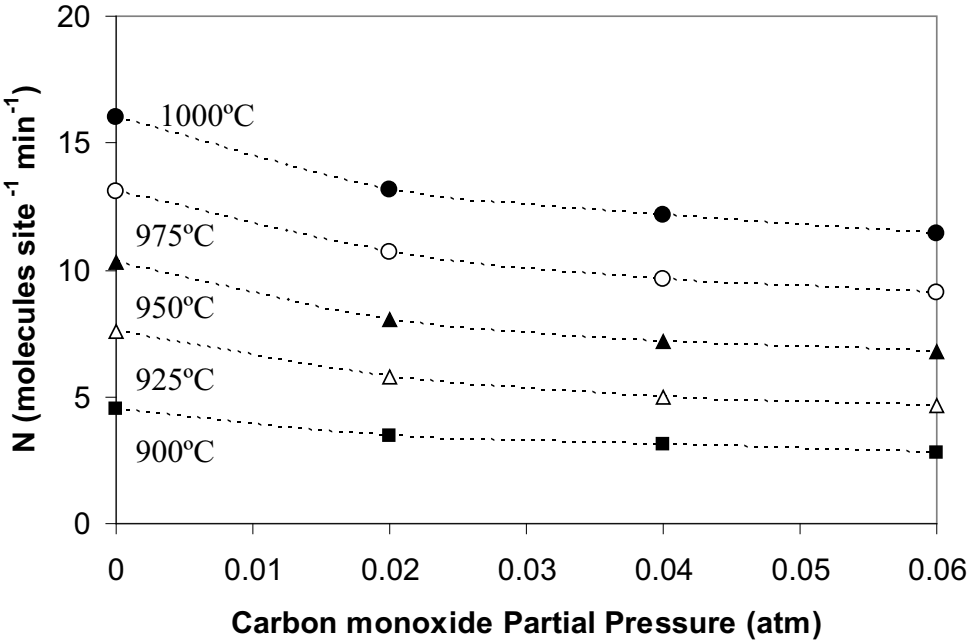
เมื่อก๊าซไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นต่างๆ ถูกป้อนเข้าไปสู่ระบบ โดยควบคุมความเข้มข้นของสารชนิดอื่นๆ ให้คงที่ ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 5.8 พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ จะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้น




**รูปที่** 5.8 ผลของปริมาณไฮโดรเจนต่ออัตราการเกิดไฮโดรเจนสำหรับ $CeO_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

### 5.3.4 ผลของการเติมคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$

การเติมก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยความเข้มข้นต่างๆ เข้าไปในสายป้อนจะลดอัตราการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$ ดังแสดงในรูปที่ 5.9 เนื่องจากคาร์บอนมอนอกไซด์ที่ถูกเติมเข้าไปจะทำปฏิกิริยากับ $CeO_2$ และเปลี่ยนเป็น $CeO_{2-n}$




**รูปที่** 5.9 ผลของการเติม CO ต่ออัตราการเกิดไฮโดรเจนสำหรับ $CeO_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

### 5.3.5 ผลของออกซิเจนต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$

การเติมก๊าซออกซิเจนด้วยความเข้มข้นต่างๆ เข้าไปในสายป้อนจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของ $CeO_2$ มีค่าเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับการเติมคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากออกซิเจนสามารถออกซิไดซ์ $CeO_{2-n}$ ให้กลายเป็น $CeO_2$ ได้ดังสมการด้านล่าง แต่ความเข้มข้นของไฮโดรเจน และคาร์บอน มอนออกไซด์ซึ่งสามารถใช้ประโยชน์ในเซลล์เชื้อเพลิงได้จะมีค่าลดลงเมื่อเติมออกซิเจนเข้าสู่ระบบ

$$CeO_{2-n} + nO_2 \Leftrightarrow CeO_2$$

ตารางที่ 5.2 ในหน้าถัดไปแสดงค่า Reaction Order ของก๊าซทุกชนิดที่ดำเนินการทดลองบนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$

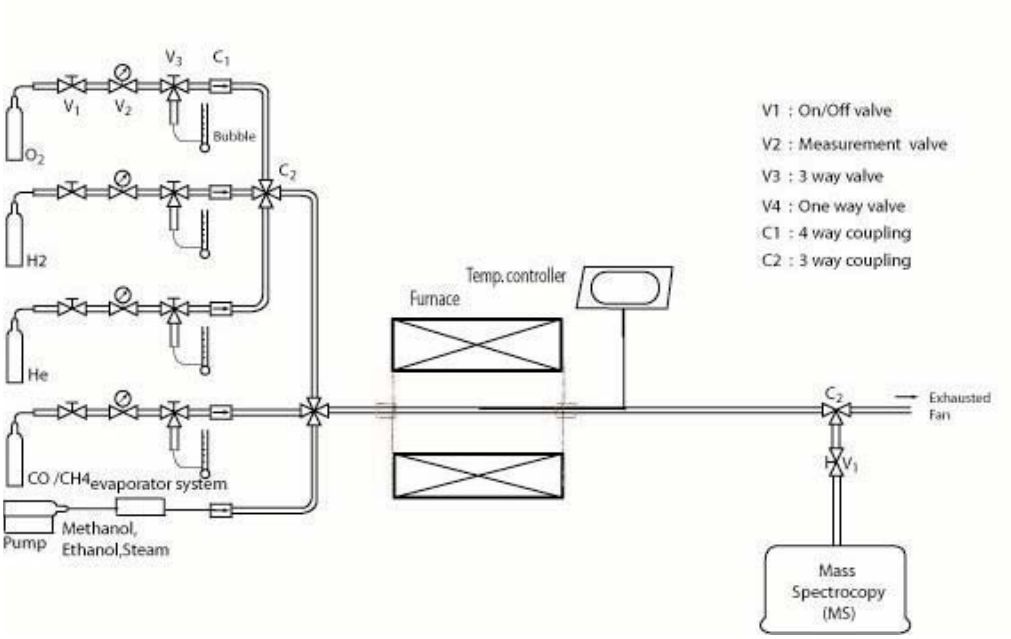
**Table 5.2** Reaction orders for the components of interest ($CH_4$, $CO_2$, CO, and $H_2$) from the dry reforming over $CeO_2$ (HSA) at different operating conditions

| Components of interest | Temperature (ºC) | Other inlet compositions (atm) | | | | Reaction order for components of interest |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $CH_4$ | $CO_2$ | $H_2$ | CO | |
| $CH_4$ | 900-1000 | | 0.05 | 0 | 0 | 0.52 ± 0.02 |
| (0.01-0.04 atm) | 900 | | 0.10 | 0 | 0 | 0.50 |
| | 900 | | 0.15 | 0 | 0 | 0.51 |
| | 900-950 | | 0.05 | 0.02 | 0 | 0.54 ± 0.01 |
| | 900-950 | | 0.05 | 0 | 0.02 | 0.53 ± 0.02 |
| $CO_2$ | 900-1000 | 0.04 | | 0 | 0 | 0.10 ± 0.02 |
| (0.01-0.09 atm) | 900 | 0.02 | | 0 | 0 | 0.10 |
| | 900 | 0.07 | | 0 | 0 | 0.08 |
| | 900-925 | 0.04 | | 0.02 | 0 | 0.10 ± 0.02 |
| | 900-950 | 0.04 | | 0 | 0.02 | 0.11 ± 0.01 |
| $H_2$ | 900-1000 | 0.04 | 0.05 | | 0 | –0.31 ± 0.03 |
| (0.02-0.06 atm) | 900 | 0.04 | 0.10 | | 0 | -0.28 |
| | 900 | 0.02 | 0.05 | | 0 | -0.34 |
| | 900 | 0.04 | 0.05 | | 0.02 | -0.30 |
| CO | 900-1000 | 0.04 | 0.05 | 0 | | -0.11 ± 0.01 |
| (0.02-0.06 atm) | 900 | 0.04 | 0.10 | 0 | | -0.12 |
| | 900 | 0.02 | 0.05 | 0 | | -0.15 |
| | 900 | 0.04 | 0.05 | 0.02 | | -0.10 |

# บทที่ 6
# การศึกษาผลของชนิดเชื้อเพลิงที่ป้อนต่อการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ดังที่ได้กล่าวมา นิกเกิลเป็นสารที่ใช้กันแพร่หลายเนื่องจากให้ประสิทธิภาพที่ดีในทุกช่วงของอุณหภูมิและสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี แต่สารนิกเกิลก็มีข้อเสียที่สำคัญคือ การเสื่อมสภาพของอันสืบเนื่องมาจากการฟอร์มตัวของคาร์บอนที่ผิว ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงดำเนินการทดลองเพื่อแสดงผลการเสื่อมสภาพของ Ni บนตัวรองรับหลายๆ ชนิด เมื่อมีการใช้เชื้อเพลิงประเภทต่างๆ ป้อนเข้ามา เช่น ก๊าซไฮโดรเจน, ก๊าซไฮโดรเจนผสมก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, ก๊าซมีเทน, ก๊าซมีเทนผสมไอน้ำ ($CH_4 + H_2O$), เมทานอลผสมไอน้ำ ($CH_3OH + H_2O$) และเอทานอลผสมไอน้ำ($C_2H_5OH + H_2O$)

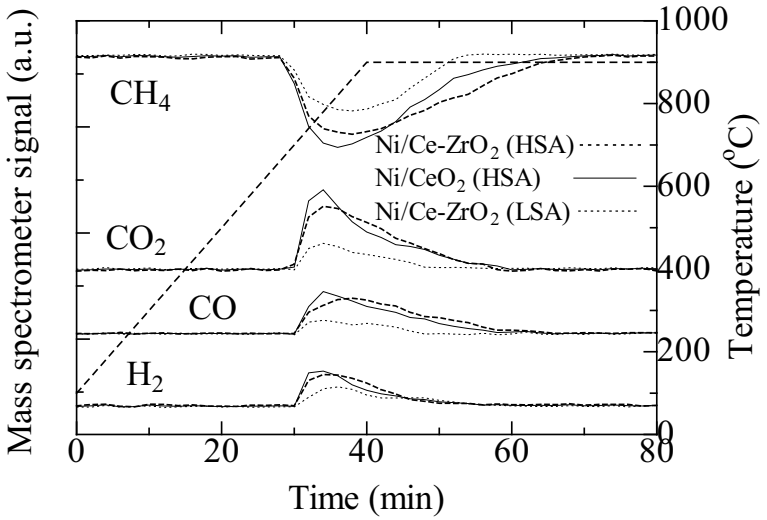
รูปที่ 6.1 แสดงรูปแบบการต่อชุดทดลอง ซึ่งประกอบด้วยสามส่วนหลักคือ ชุดป้อนก๊าซ, ชุดปฏิกรณ์ และ ชุดเครื่องมือวัด ชุดป้อนก๊าซจะเพิ่มระบบ evaporator เพื่อใช้กับเชื้อเพลิงเมทานอล และ เอทานอล เชื้อเพลิงที่ป้อนอาทิ เช่น ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซไฮโดรเจนผสมกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซมีเทน ก๊าซมีเทนผสมไอน้ำ เมทานอลผสมไอน้ำและเอทานอลผสมไอน้ำจะถูกป้อนเข้าไปที่ชุดปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุอยู่ภายในเตาปฏิกรณ์ Ni ปริมาณ150มิลลิกรัมจะถูกบรรจุเข้าไปในชุดปฏิกรณ์โดยรองด้วquartz-wool เพื่อป้องกันการเคลื่อนที่ของสารประกอบ $Ni/ZrO_2$ ความเร็วของการป้อน 20-200-มิลลิลิตรต่อนาที และทำการติดตั้ง type K เทอร์โมคัปเปิ้ล ในชุดปฏิกรณ์เพื่อทำการวัดอุณหภูมิของระบบ ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาจะถูกป้อนเข้าไปยังเครื่อง Mass Spectrometer (MS) เพื่อทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ขั้นตอนการทดลองจะเริ่มต้นจากการรีดิวซ์สารประกอบ $Ni/ZrO_2$ ด้วยก๊าซฮีเลียมผสมกับก๊าซไฮโดรเจน 7เปอร์เซ็นต์เป็นเวลาสามชั่วโมงที่อุณหภูมิ 400 ˚C แล้วลดอุณหภูมิลงมาที่100˚C หลังจากนั้นป้อนก๊าซเชื้อเพลิงโดยเริ่มที่ก๊าซมีเทนที่ความดัน 0.05 atm จากนั้นค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปจนถึง900˚C เพื่อจะให้เชื้อเพลิงป้อนเกิดการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอน กระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการ Temperature Program Methane Absorption (TPMA) หลังจากนั้นก็ใช้กระบวนการ Temperature Program Oxidation (TPO) เพื่อหาปริมาณคาร์บอนฟอร์มเมชั่นที่เกิดบนสารประกอบ Ni หลังจากนั้นทำการทดลองโดยเปลี่ยนอุณหภูมิจาก 900˚C เป็น 925, 950, 975 และ 1000˚C ตามลำดับ โดยเชื้อเพลิงป้อนจะป้อนหลังจากที่อุณหภูมิถึงค่าที่กำหนด หลังจากนั้นทำการเปลี่ยนชนิดของเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ




**รูปที่** 6.1 ภาพแสดงการต่อชุดทดลอง

## 6.1 <u>การศึกษาผลการดูดซับก๊าซมีเทนโดยใช้กระบวนการ Temperature Program Methane Absorption (TPMA)</u>

การดำเนินการเริ่มต้นจากการรีดิวซ์ Ni ด้วยก๊าซฮีเลียมผสมกับก๊าซไฮโดรเจน 7 เปอร์เซ็นต์เป็นเวลาสามชั่วโมงที่อุณหภูมิ400 ˚C แล้วลดอุณหภูมิลงมาที่100 ˚C หลังจากนั้นป้อนก๊าซมีเทนที่ความดัน 0.05 atm จากนั้นค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปจนถึง900˚C ผลการทดลองแสดงดังรูป 6.2

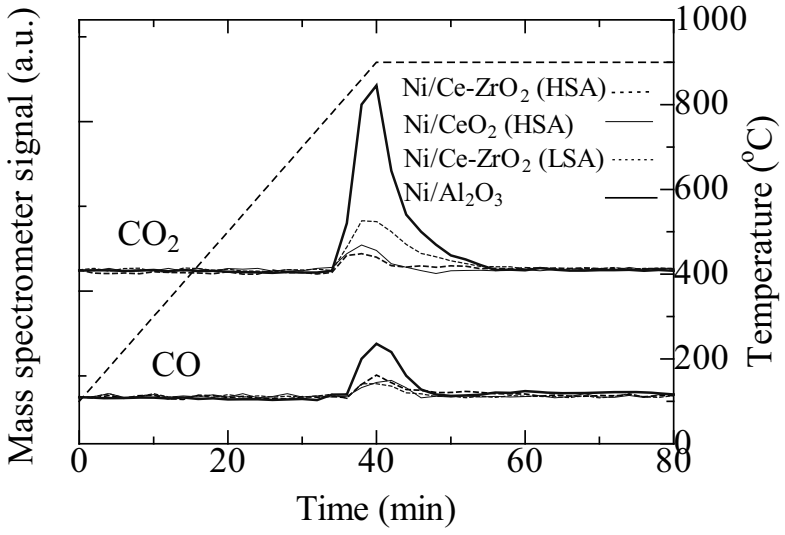



**รูปที่** 6.2 กราฟแสดงผลของการดูดซับก๊าซมีเทนของสารประกอบ $Ni/ZrO_2$ จากกระบวนการ Temperature Program Methane Absorption (TPMA)

จากรูปดังกล่าวพบว่าค่าปริมาณก๊าซมีเทน ($CH_4$) จะลดต่ำลงและในขณะเดียวกันค่าของปริมาณก๊าซ $H_2$ จะมีปริมาณเพิ่มขึ้น จากนั้นปริมาณก๊าซมีเทนค่อยๆเพิ่มกลับไปยังค่าปกติ และค่าของปริมาณก๊าซ $H_2$ จะมีปริมาณลดลง แสดงว่ามีการสลายตัวของก๊าซมีเทนไปเป็นก๊าซ $H_2$ และเกิดคาร์บอนฟอร์มเมชันบน Ni

## 6.2 การศึกษาหาปริมาณการเกิด Carbon formation โดยกระบวนการ Temperature Program Oxidation (TPO)

หลังจากกระบวนการTemperature Program Methane Absorption (TPMA) เสร็จสิ้นแล้วทำการลดอุณหภูมิลงมาที่100 ˚C หลังจากนั้นป้อนก๊าซฮีเลียมเพื่อไล่ก๊าซเชื้อเพลิงที่ค้างอยู่ออกแล้วทำการป้อนก๊าซออกซิเจนที่ความดัน 0.05 atm และค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปจนถึง900˚C ผลจากการทดลอง แสดงดังรูป 6.3 หลังจากป้อนก๊าซออกซิเจนค่าปริมาณออกซิเจนจะลดต่ำลงและในขณะเดียวกันค่าของปริมาณก๊าซ CO และ $CO_2$ จะมีปริมาณเพิ่มขึ้น ปริมาณก๊าซออกซิเจนค่อยๆเพิ่มกลับไปยังค่าปกติ และค่าของปริมาณก๊าซ CO และ $CO_2$ จะมีปริมาณลดลง แสดงว่ามีการสลายตัวของคาร์บอนที่เกาะอยู่บน Ni ไปเป็นก๊าซ CO และ $CO_2$

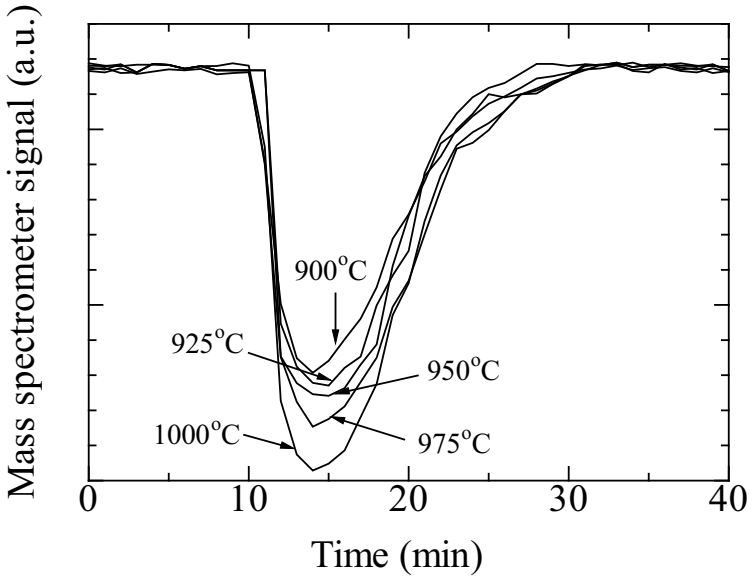



**รูปที่** 6.3 Temperature Program Methane Absorption (TPMA) ของ $Ni/ZrO_2$

## 6.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิด Carbon formation

การดำเนินการจะคล้ายเดิมคือทำการรีดิวซ์ด้วยก๊าซฮีเลียมผสมกับก๊าซไฮโดรเจน 7 เปอร์เซ็นต์เป็นเวลาสามชั่วโมงที่อุณหภูมิ 400˚C หลังจากนั้นป้อนเฉพาะก๊าซฮีเลียมและเพิ่มอุณหภูมิจนถึง900˚C และทำการป้อนก๊าซมีเทนที่ความดัน 0.05 atm เป็นเวลา1ชั่วโมง และทำการทดลองโดยการเปลี่ยนอุณหภูมิจาก 900˚C เป็น 925, 950, 975 และ 1000˚Cตามลำดับ ผลจากการทดลองแสดงดังรูป 6.4 จะพบว่ามีการ

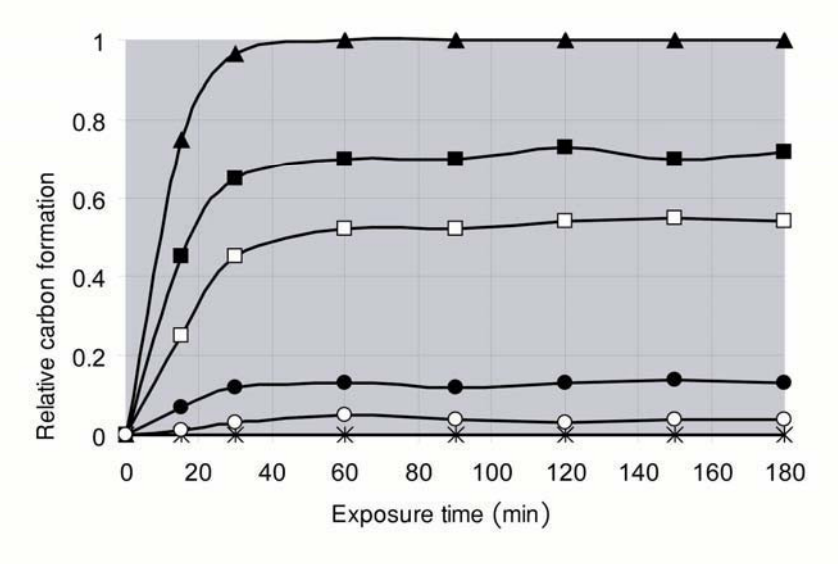
สลายตัวของก๊าซมีเทนไปเป็นก๊าซ$H_2$ เพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น ดังนั้นปริมาณคาร์บอนที่ฟอร์มตัวบนผิวของสารประกอบ Ni/Ce-$ZrO_2$ จะเกิดในปริมาณมากขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นด้วย




**รูปที่ 6.4** กราฟแสดงผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับก๊าซมีเทนของสารประกอบ Ni/Ce-$ZrO_2$ จากกระบวนการ Temperature Program Methane Absorption (TPMA) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

## 6.4 การศึกษาการเกิด Carbon formation เมื่อใช้เชื้อเพลิงป้อนชนิดต่าง ๆ กัน

ทำการทดลองตามกระบวนการในหัวข้อ 6.1 และ 6.2 เพื่อทำการหาปริมาณการเกิดคาร์บอนฟอร์มเมชัน โดยทำการเปลี่ยนเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ กัน ได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน, ก๊าซไฮโดรเจนผสมก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์, มีเทนผสมไอน้ำ เมทานอลผสมไอน้ำ และเอทานอลผสมไอน้ำ ในการผสมน้ำจะผสมน้ำในอัตราส่วน 3:1 การเกิดคาร์บอนฟอร์มเมชันบน Ni จะแสดงได้ดังรูป 6.5 โดยเมื่อทำการป้อนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซมีเทนผสมไอน้ำ จะเกิดคาร์บอนฟอร์มเมชันในอัตราส่วนไม่สูงเมื่อเทียบกับการป้อนด้วยก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ ส่วนการป้อนด้วยก๊าซมีเทน, เมทานอลผสมไอน้ำ และเอทานอลผสมไอน้ำ จะเกิดคาร์บอนฟอร์มเมชันในอัตราส่วนที่สูง และหลังจากการป้อนเป็นเวลา60 นาทีการเกิดคาร์บอนฟอร์มเมชันของทุกชนิดเชื้อเพลิงป้อนจะเริ่มคงที่ ค่าปริมาณคาร์บอนฟอร์มเมชันจากผลการทดลองจะมีค่าตามตารางที่ 6.1

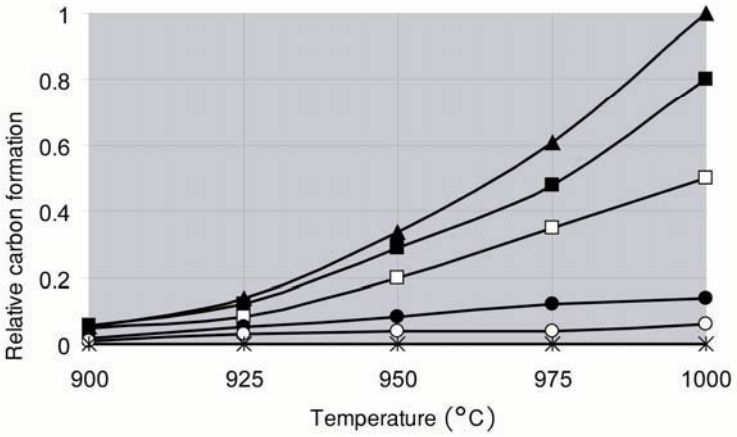



**รูปที่ 6.5** ปริมาณการเกิดคาร์บอนจากการป้อนเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ ($H_2$(✳), $CO+H_2$(○), $CH_4+H_2O$ (●), $CH_4$(□), $CH_3OH+H_2O$(■), และ$C_2H_5OH+H_2O$(▲))ที่อุณหภูมิ 900°C

**ตารางที่ 6.1** แสดงปริมาณของคาร์บอนฟอร์มเมชันที่อุณหภูมิ900˚C สำหรับการป้อนเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ

| ชนิดเชื้อเพลิงป้อน | ปริมาณของคาร์บอนฟอร์มเมชันที่ 900ºC (mmol/g) |
|---|---|
| $H_2$ | 0.0 |
| $CO + H_2$ | 0.17 |
| $CH_4 + H_2O$ | 0.55 |
| $CH_4$ | 2.31 |
| $CH_3OH + H_2O$ | 3.08 |
| $C_2H_5OH + H_2O$ | 4.27 |

เมื่อทำการทดลองโดยการเปลี่ยนอุณหภูมิจาก 900˚C เป็น 925, 950, 975 และ 1000˚Cตามลำดับ ผลจากการทดลองแสดงดังรูปที่ 6.6 การป้อนก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ผสมกับก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซมีเทนผสมไอน้ำ จะเกิดคาร์บอนฟอร์มเมชันในอัตราส่วนไม่สูงเมื่อเทียบกับการป้อนด้วยก๊าซไฮโดรเจนบริสุทธิ์ตลอดช่วงอุณหภูมิ 900˚Cถึง 1000˚C ส่วนการป้อนด้วยก๊าซมีเทน, เมทานอลผสมไอน้ำ และเอทานอลผสมไอน้ำ จะเกิดคาร์บอนฟอร์มเมชันในอัตราส่วนที่สูงมากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น




**รูปที่** 6.6 ปริมาณการเกิดคาร์บอนฟอร์มเมชันของเชื้อเพลิงป้อนชนิดต่างๆ ($H_2$(✳), $CO+H_2$(○), $CH_4+H_2O$(●), $CH_4$(□), $CH_3OH+H_2O$(■), และ$C_2H_5OH+H_2O$(▲))ที่อุณหภูมิ 900,925, 950, 975 และ 1000 ๐C

## 6.5 ผลของอัตราส่วนน้ำต่อเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน ($CH_4$ , $CH_3OH$ และ $C_2H_5OH$ ) ที่มีผลต่อการเกิด Carbon formation

เมื่อทำการเปลี่ยนอัตราส่วนของไอน้ำต่อเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอน ($CH_4$, $CH_3OH$ และ $C_2H_5OH$) จากอัตราส่วน 3:1 เป็น 4:1 และ 5:1 ตามลำดับ ปริมาณของ Carbon formation ที่ได้ดังแสดงในตารางที่ 6.2

**ตารางที่** 6.2 แสดงปริมาณของ Carbon formation โดยใช้อัตราส่วนของไอน้ำต่อเชื้อเพลิงต่างกัน

| ชนิดเชื้อเพลิงป้อน | ปริมาณของ Carbon formation ที่ 900ºC (mmol/g) | | |
|---|---|---|---|
| | ไอน้ำ/เชื้อเพลิง = 3:1 | ไอน้ำ/เชื้อเพลิง = 4:1 | ไอน้ำ/เชื้อเพลิง = 5:1 |
| $CH_4+H_2O$ | 0.55 | 0.42 | 0.27 |
| $CH_3OH+H_2O$ | 3.08 | 2.86 | 2.54 |
| $C_2H_5OH+H_2O$ | 4.27 | 4.20 | 4.09 |

จากตารางที่ 6.2 จะพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของไอน้ำต่อเชื้อเพลิงมีเทน ค่าของคาร์บอนฟอร์มเมชันจะลดลงในอัตราส่วนที่สูง แต่สำหรับเชื้อเพลิงเมทานอลและเอทานอลค่าของคาร์บอนฟอร์มเมชันลดลงในปริมาณไม่มาก

# บทที่ 7
# กระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำ (Ethanol Steam Reforming)

กระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำจะมีปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องอยู่ 4 ปฏิกิริยาใหญ่ซึ่งแต่ละปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่สภาวะอุณหภูมิต่างกัน โดยที่อุณหภูมิต่ำ (200-350 ºC) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยาการสลายตัวของเอทานอล (Ethanol dehydration) กลายเป็นสารประกอบ Acetaldehyde ($CH_3CHO$) จากนั้นสารประกอบดังกล่าวจะเกิดการแตกตัวเป็นมีเทน ($CH_4$) และคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO) ได้เช่นกัน ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 1 และ 2

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2 \quad (1)$$

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO \quad (2)$$

ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีปฏิกิริยาอีก 2 ปฏิกิริยาเกิดขึ้นคือปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยน้ำ (Methane steam reforming) และปฏิกิริยา Water-Gas shift reaction ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 3 และ 4 ด้านล่าง

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \quad (3)$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (4)$$

คุณสมบัติที่สำคัญสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการรีฟอร์มมิ่งคือความสามารถในการทำปฏิกิริยา และความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิว นอกจากนั้นแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรมีเสถียรภาพสูงเมื่อถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูง (High thermal stability) และมีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากสารปนเปื้อนบางชนิด (Poisoning) ในแง่คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีควรมีความคงทนต่อการเสียดสี และไม่เกิดการเสียรูปเช่นการหัก หรือแตกเมื่อใช้งานซึ่งจะนำมาซึ่งการเปลี่ยนแปลงในเรื่องของคุณสมบัติการถ่ายเทความร้อน และมวลสารได้ ในการใช้งานจริงนั้นรูปทรงของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีหลังการขึ้นรูปแล้วควรจะมีพื้นที่ผิวต่อน้ำหนัก หรือปริมาตรสูง และทำให้เกิดการลดลงของความดัน (Pressure drop) ภายในเครื่องปฏิกรณ์น้อยที่สุด สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเพื่อผลิตไฮโดรเจนนั้น พบว่าธาตุในหมู่ VIII อันประกอบด้วย Fe, Co, Ni, Rd, Ru, Pd, Os, Ir and Pt สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของกระบวนการดังกล่าวได้ อย่างไรก็ตามได้มีรายงานมากมายเกี่ยวข้องกับการเสื่อมศักยภาพ (Deactivation) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้เมื่อใช้งานภายใต้กระบวนการดัง

กล่าว ซึ่งปัญหาหลักที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมศักยภาพคือการเกิดคาร์บอนบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Carbon formation) ผ่านกระบวนการ Boudouard reaction หรือกระบวนการ สลายตัวด้วยความร้อน (Thermal cracking) การที่สารปนเปื้อนบางชนิดเช่น กำมะถัน (Sulphur) ทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst poisoning) เป็นต้น ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยานิเกิล (Ni) ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายเนื่องจากปัจจัยด้านราคา และปริมาณ (Availability) ของสารชนิดนี้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Al_2O_3$ และ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $Ni/CeO_2$ ที่สังเคราะห์หาอัตราส่วนที่เหมาะสมขึ้นเองในการทดลอง

## 7.1 การดำเนินการทดลองเพื่อศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำ

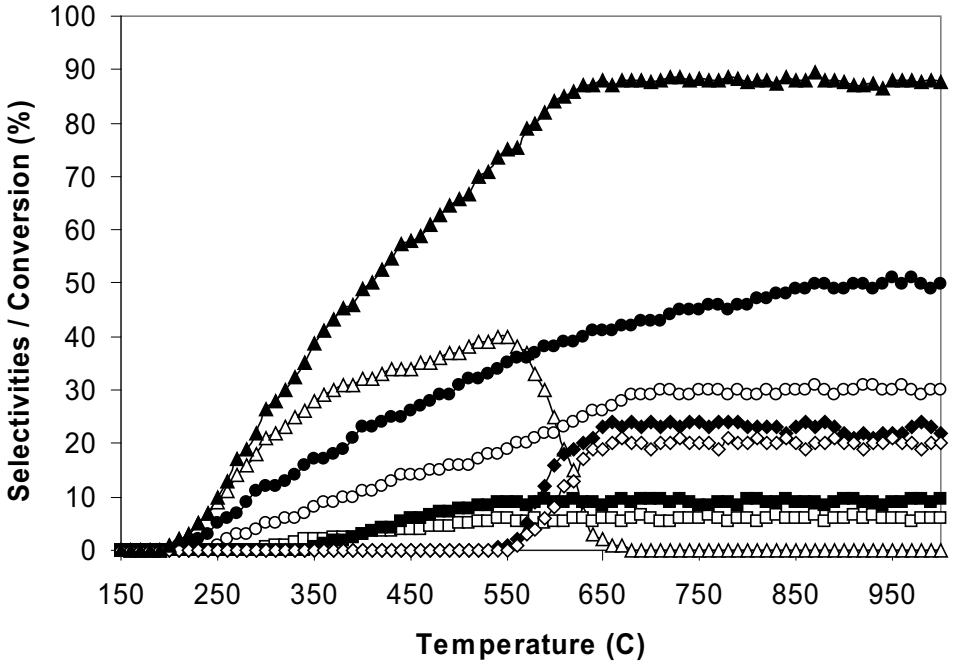
เพื่อดำเนินการศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำ จึงมีการสร้างระบบที่ใช้ในการทดลองโดยส่วนประกอบหลักคือเครื่องปฏิกรณ์ (Catalytic reactor) นอกจากนี้ยังนำระบบ Evaporator เข้ามาใช้เพื่อให้สามารถควบคุมอัตราการป้อนของเอทานอล และน้ำเข้าสู่ระบบได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยระบบดังกล่าวจะถูกต่อเข้ากับเครื่อง Gas Chromatography/Mass Spectrometer (GC-MS) เพื่อให้สามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งว่าสามารถผลิตก๊าซชนิดใดออกมาได้ และปริมาณของสารตั้งต้นที่คงเหลือ ทั้งแบบ Steady state condition และ Transient condition ในส่วนของการวัดปริมาณคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นดำเนินการโดยใช้เครื่อง Thermogravimetric Analyzer/ Mass Spectrometer (TGA-MS)

ในส่วนของการดำเนินการทดลองนั้นได้ทำการศึกษาในสภาวะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (Homogeneous reaction) และมีตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีของการศึกษาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $Ni/Al_2O_3$ หรือ $Ni/CeO_2$ แล้วป้อนเอทานอล และน้ำเข้าสู่ระบบ จะทำการวัดอัตราการสลายตัวของเอทานอล (Conversion) รวมถึงอัตราการเกิดไฮโดรเจนที่อุณหภูมิต่างๆ กัน (700–1000 °C) เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา นอกจากการศึกษาผลของอุณหภูมิแล้ว ก็ทำการวัดอัตราการเกิดไฮโดรเจน ($H_2$ Selectivity) วัดเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา (Stability) โดยการทำการทดลองต่อเนื่องเป็นเวลา 600 นาที รวมถึงวัดปริมาณการเกิดคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธี Temperature Programmed Oxidation (TPO)

### 7.1.1 การรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำ โดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา (Homogeneous reaction)

ก่อนทำการศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Al_2O_3$ และ $Ni/CeO_2$ ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาของการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่อใช้เปรียบเทียบกับแบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 7.1 พบว่า ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ (200-550°C) จะเกิด Acetaldehyde ($CH_3CHO$) และจะถูกเปลี่ยนไปเป็นสารอื่นในอุณหภูมิที่สูงขึ้นซึ่งที่อุณหภูมิช่วงนั้น เอทานอลจะสามารถแตกตัว (Cracking) เป็นมีเทน ($CH_4$), ไฮโดรเจน ($H_2$) คาร์บอนมอนออกไซด์ (CO), และ

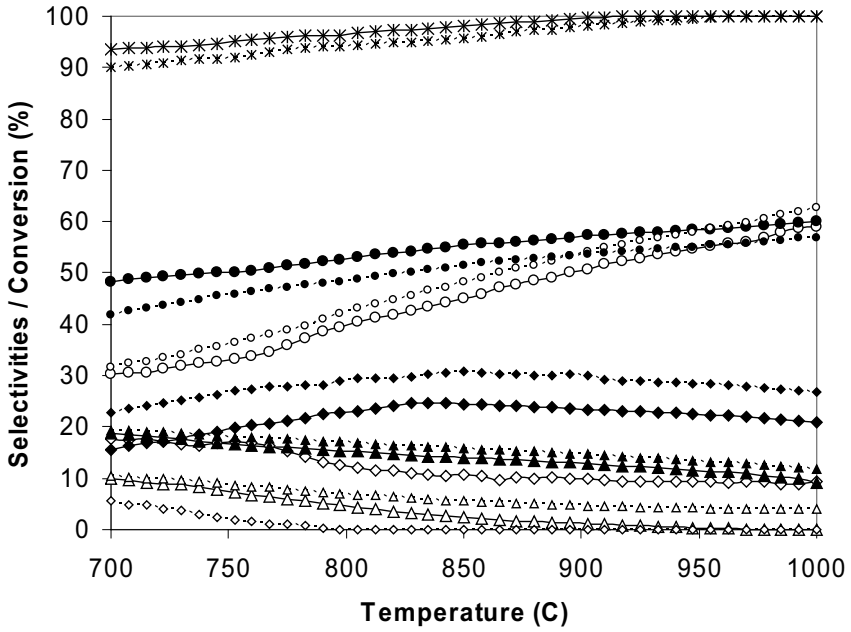
คาร์บอนไดออกไซด์($CO_2$)ได้ และค่าการสลายตัว (Conversion) ของเอทานอล ($C_2H_5OH$) จะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ



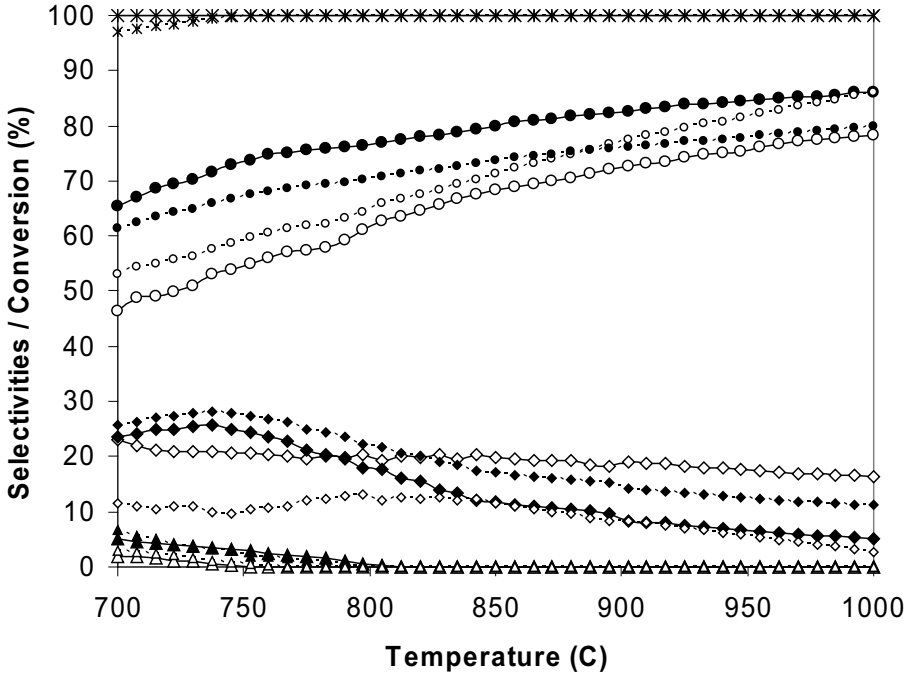

**รูปที่ 7.1** ค่า Selectivities ของสารต่างๆ ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำที่อุณหภูมิระหว่าง 200 ถึง 1000 °C โดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา (EtOH (▲), $H_2$ (●), CO (○), $CO_2$ (■), $CH_4$ (□), $CH_3CHO$ (△), $C_2H_6$ (◇), and $C_2H_4$ (◆)).

### 7.1.2 ศักยภาพในการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Al_2O_3$ และตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/CeO_2$

การทดลองเริ่มต้นโดยการศึกษาถึงศักยภาพในการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำที่อุณหภูมิต่างๆ กันบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Al_2O_3$ (Lab grade) ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 7.2 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเอทานอลสามารถรีฟอร์ม และผลิตไฮโดรเจนออกมาได้มากขึ้น จากนั้นศึกษาศักยภาพในการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำ ที่อุณหภูมิต่างๆ กันบนตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/CeO_2$ ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 7.3

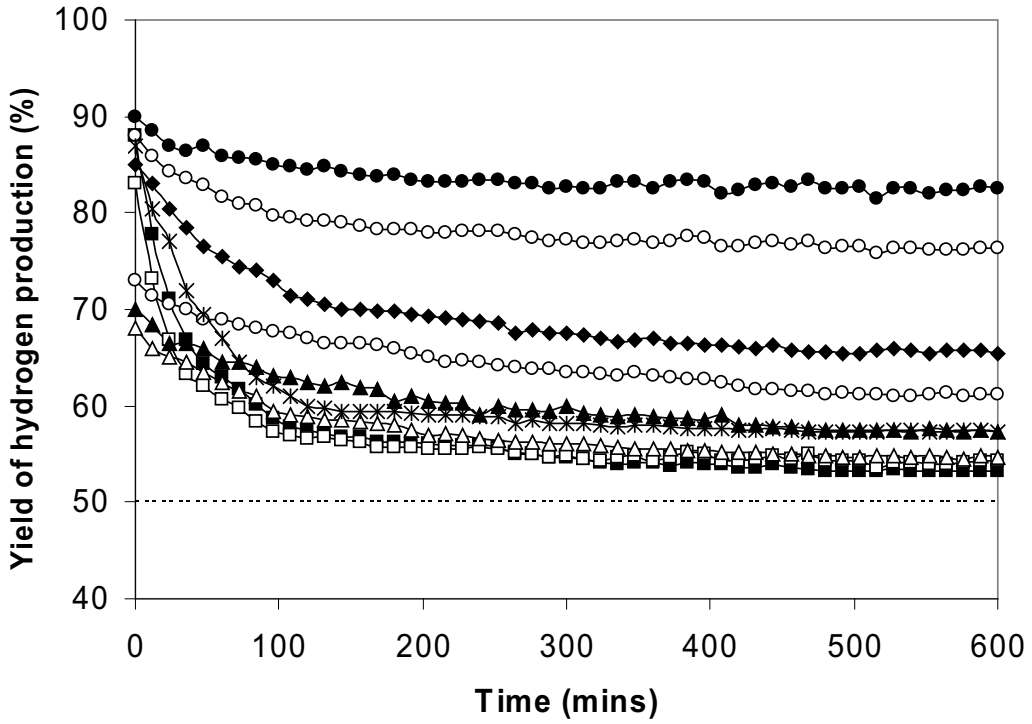



**รูปที่ 7.2** ค่า Selectivities ของสารต่างๆ (EtOH (✕), $H_2$ (●), CO (○), $CO_2$ (◇), $CH_4$ (◆), $C_2H_6$ (△), and $C_2H_4$ (▲)) ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำที่อุณหภูมิระหว่าง 700 ถึง 1000 ° C บน $Ni/Al_2O_3$



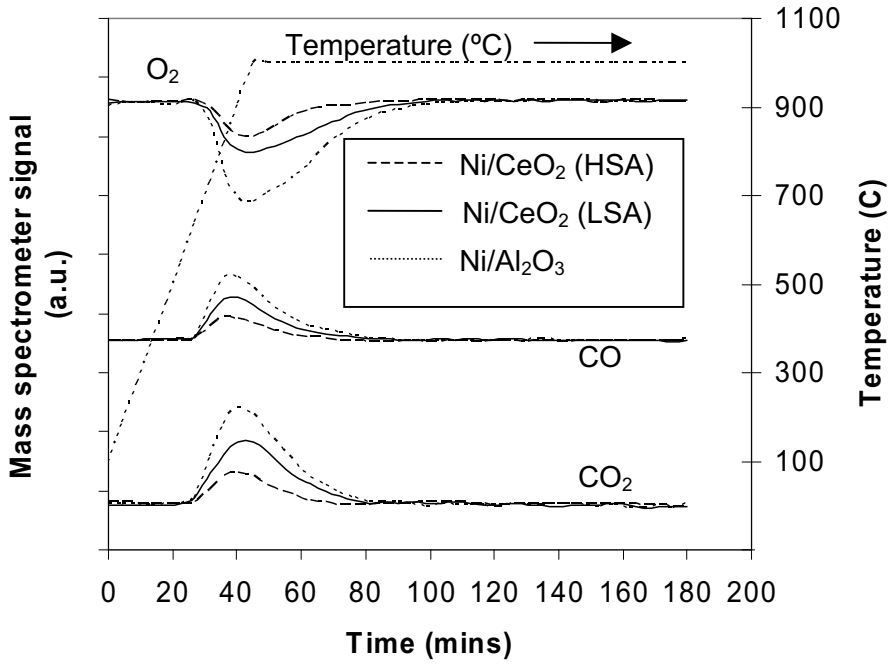

**รูปที่ 7.3** ค่า Selectivities ของสารต่างๆ (EtOH (✕), $H_2$ (●), CO (○), $CO_2$ (◇), $CH_4$ (◆), $C_2H_6$ (△), and $C_2H_4$ (▲)) ที่ได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเอทานอลด้วยน้ำที่อุณหภูมิระหว่าง 700 ถึง 1000 ° C บน $Ni/CeO_2$

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเสถียรภาพ (Stability) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด โดยการดำเนินการต่อเนื่องเป็นเวลา 600 นาที พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $Ni/CeO_2$ นั้น มีเสถียรภาพสูงกว่า $Ni/Al_2O_3$ ดังแสดงในรูปที่ 7.4




**รูปที่** 7.4 แสดงเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด จากการดำเนินการรีฟอร์มมิ่งที่ 900 °C ต่อเนื่องถึง 600 นาที ($Ni/CeO_2$ (HSA) with 1/3 of $EtOH/H_2O$ (●), $Ni/CeO_2$ (HSA) with 1/2 of $EtOH/H_2O$ (○),$Ni/CeO_2$ (HSA) with 1/1 of $EtOH/H_2O$ (◆), $Ni/CeO_2$ (LSA) with 1/3 of $EtOH/H_2O$ (◇), $Ni/CeO_2$ (LSA) with 1/2 of $EtOH/H_2O$ (▲), $Ni/CeO_2$ (LSA) with 1/1 of $EtOH/H_2O$ (△),$Ni/Al_2O_3$ with 1/3 of $EtOH/H_2O$ (✕), $Ni/Al_2O_3$ with 1/2 of $EtOH/H_2O$ (□), and $Ni/Al_2O_3$ with 1/1 of $EtOH/H_2O$ (■)

จากนั้นได้ใช้วิธี Temperature Programmed Oxidation (TPO) เพื่อหาปริมาณการเกิดคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสอง หลังจากการใช้งานรีฟอร์มมิ่งเป็นเวลา 600 นาที ดังแสดงผล ในรูปที่ 7.5 พบว่าการเกิดคาร์บอนที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/CeO_2$ นั้น มีปริมาณน้อยกว่า การเกิดคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Al_2O_3$ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนของเครื่อง TGA-MS ดังแสดงผลในตารางที่ 7.1




**รูปที่** 7.5 แสดงผลของการทำ Temperature Programmed Oxidation ของตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Al_2O_3$ เทียบกับ $Ni/Ce\text{-}ZrO_2$ หลังจากผ่านการใช้งานเป็นเวลา 600 นาที

**Table 7.1**
The dependence of inlet $C_2H_5OH/H_2O$ ratio on the amount of carbon formation remaining on the catalyst surface

| $C_2H_5OH/H_2O$ ratio | Total carbon formation (monolayers) | | |
|---|---|---|---|
| | $Ni/CeO_2$ (HSA) | $Ni/CeO_2$ (LSA) | $Ni/Al_2O_3$ |
| 1.0/3.0 | 1.08[a] (1.08)[b] | 2.17 (2.15) | 4.52 (4.54) |
| 1.0/2.0 | 1.19 (1.17) | 2.23 (2.21) | 4.76 (4.78) |
| 1.0/1.0 | 1.24 (1.26) | 2.31 (2.34) | 4.81 (4.79) |

[a] Calculated using CO and $CO_2$ yields from temperature-programmed oxidation (TPO) with 10% oxygen.
[b] Calculated from the balance of carbon in the system.

# บทที่ 8
# กระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยน้ำ (Methanol Steam Reforming)

## 8.1 กระบวนการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยน้ำ (Methanol Steam Reforming Process)

ปฏิกิริยาหลักที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยน้ำประกอบด้วย (1) ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยน้ำ (Methanol Steam Reforming), (2) ปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล (Methanol decomposition), และ (3) ปฏิกิริยา Water Gas Shift reaction

$$CH_3OH + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 3H_2 \quad (1)$$

$$CH_3OH \leftrightarrow CO + 2H_2 \quad (2)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H2 \quad (3)$$

ตามทฤษฎีแล้วร้อยละ 75 ของไฮโดรเจนที่ผลิตได้ทั้งหมดในกระบวนการนี้มาจากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยน้ำ อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้เกิดที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นจึงต้องให้ความสำคัญกับปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล ซึ่งเป็นสาเหตุหลักในการเกิดคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อเร็วๆนี้ คณะทำงานของ Y.Choi [3] ได้เสนอกลไกการแตกตัวอย่างง่ายของเมทานอล โดยสารประกอบที่เกิดขึ้นมีดังต่อไปนี้ Dimethylether $(CH_3O)_2$, Methoxy $(CH_3O)$, Formaldehyde $(CH_2O)$, MethylFormate $(CH_3OCHO)$ ท้ายที่สุดแล้ว นอกจากสารประกอบเหล่านี้จะแตกตัวกลายให้ผลิตภัณฑ์ดังปฏิกิริยาที่(2) แล้วยังมี ก๊าซมีเทน$(CH_4)$ เกิดขึ้นด้วย เมื่อคาร์บอนมอนอกไซด์และมีเทนแตกตัว จะทำให้เกิดคาร์บอนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในปฏิกิริยาที่ (4) ปฏิกิริยา Boudouard และ (5 ) ปฏิกิริยาการแตกตัวของมีเทน (Methane decomposition)

$$2CO \leftrightarrow CO_2 + C \quad (4)$$

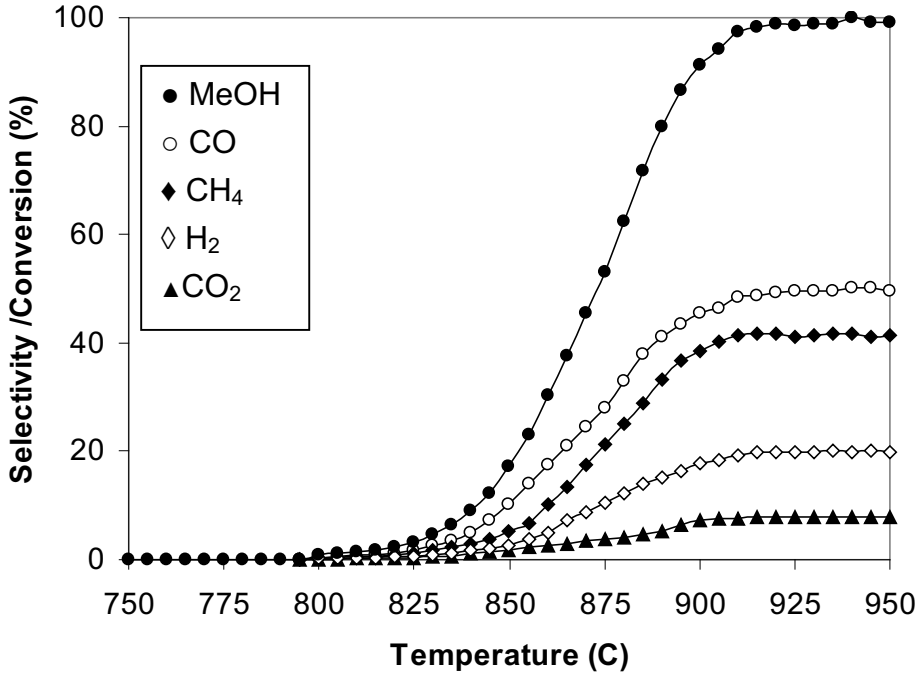
$$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C \quad (5)$$

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ในกระบวนการนี้คือ $CeO_2$ (HSA; High Surface Area) โดยจะทำการเปรียบเทียบกับ $CeO_2$ (LSA) ทั่วไป ส่วนระบบที่ใช้ในการศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิ่งเมทานอลด้วยน้ำมีส่วนประกอบหลักคือ ระบบ Evaporator ใช้เพื่อควบคุมอัตราการป้อนเมทานอลและน้ำเข้าสู่ ระบบเครื่องปฏิกรณ์ (Catalytic Reactor) ปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษาจะเกิดขึ้นในเครื่องนี้ อีกด้านหนึ่งเครื่องปฏิกรณ์ต่อเข้ากับเครื่องGas-Chromatography/Mass- Spectrometer (GC-MS) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของก๊าซ

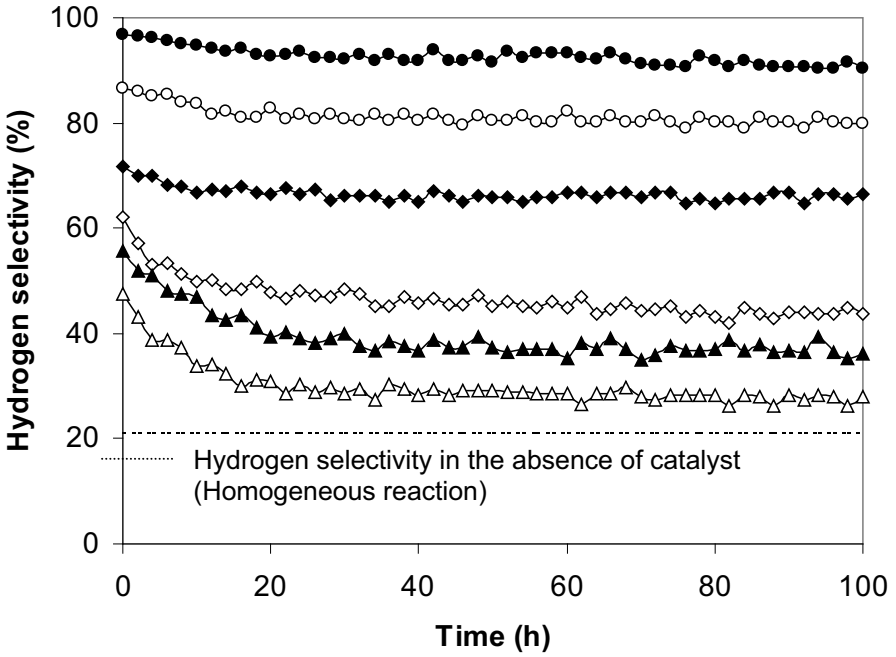
จากกระบวนรีฟอร์มมิ่งว่ามีส่วนประกอบของสารตั้งต้นเหลือจากการทำปฏิกิริยาหรือไม่ และหลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้ว เกิดก๊าซชนิดใดขึ้น สภาวะในการทดลองมีทั้งแบบ Steady State และ Transient ในส่วนของปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้เครื่อง TGA-MS หลังจากติดตั้งอุปกรณ์เรียบร้อยแล้ว จึงเริ่มทำการ ศึกษาการแตกตัวของเมทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Homogenous reaction) โดย ป้อนน้ำและเมทานอล (อัตราส่วนของน้ำต่อเมทานอลท คือ 1:3) เข้าสู่ระบบแล้ววัดอัตราการสลายตัวของเมทานอลและอัตราการเกิดไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 700 – 1000 $^{o}$C เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา หลัง จากนั้นจึงบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเครื่องปฏิกรณ์และทำการ ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability)ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการวัดอัตราการสลายตัวของเมทานอลที่อุณหภูมิ 900 $^{o}$C เป็นเวลา 100 ชั่วโมง ต่อจาก นั้นจึงวิเคราะห์ปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่อง TGA-MS โดยการป้อน ออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยากับคาร์บอนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกวิธีการนี้ว่า Temperature Program Oxidation (TPO) ปริมาณคาร์บอนบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวนได้จากสมดุลมวลรอบเครื่องปฏิกรณ์( mass balance ) ซึ่งทางทฤษฎีนั้น จะเท่ากับผลต่างระหว่าง คาร์บอนในองค์ประกอบของสารที่ป้อนเข้าทั้งหมด ($CH_3OH$) กับคาร์บอนในองค์ประกอบของสารที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ (CO, $CO_2$, และ $CH_4$) ทำการทดลองแบบนี้กับตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด เพื่อที่จะเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ (HSA; High Surface Area) กับตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ (LSA)

## 8.2 <u>ผลการทดลองเพื่อศึกษากระบวนการรีฟอร์มมิงเมทานอลด้วยน้ำ</u>

จากการศึกษาการแตกตัวของเมทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าเมทานอลสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ที่อุณหภูมิสูง แต่ปริมาณไฮโดรเจนที่ได้มีปริมาณน้อย ดังแสดงในรูปที่ 8.1 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากปฏิกิริยามี Selectivity ต่ำ ดังนั้นจึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มอัตราการผลิตไฮโดรเจนของปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน ($Ni/Al_2O_3$) มีปัญหาเรื่องการเกิดคาร์บอนที่ผิวส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงได้มีความพยายามในการหาตังเร่งปฏิกิริยาที่สามารถต้านทานการเกิดคาร์บอนที่ผิวได้มากกว่าซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ เพื่อเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง ซึ่งเมื่อทำการศึกษาเสถียรภาพต่อกระบวนการ (stability) และปริมาณของคาร์บอนที่เกิดที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าอัตราการสลายตัวของเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ ค่อนข้างคงที่ตลอดการใช้งาน ดังแสดงในรูปที่ 8.2 และเมื่อวิเคราะห์ปริมาณของคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าปริมาณคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ มีค่าค่อนข้างต่ำดังผลที่แสดงในรูปที่ 8.3 ทั้งนี้เป็นผลมาจากความสามารถในการให้และรับออกซิเจนของ $CeO_2$ (Oxygen Storage Capacity; OSC) นั่นเอง

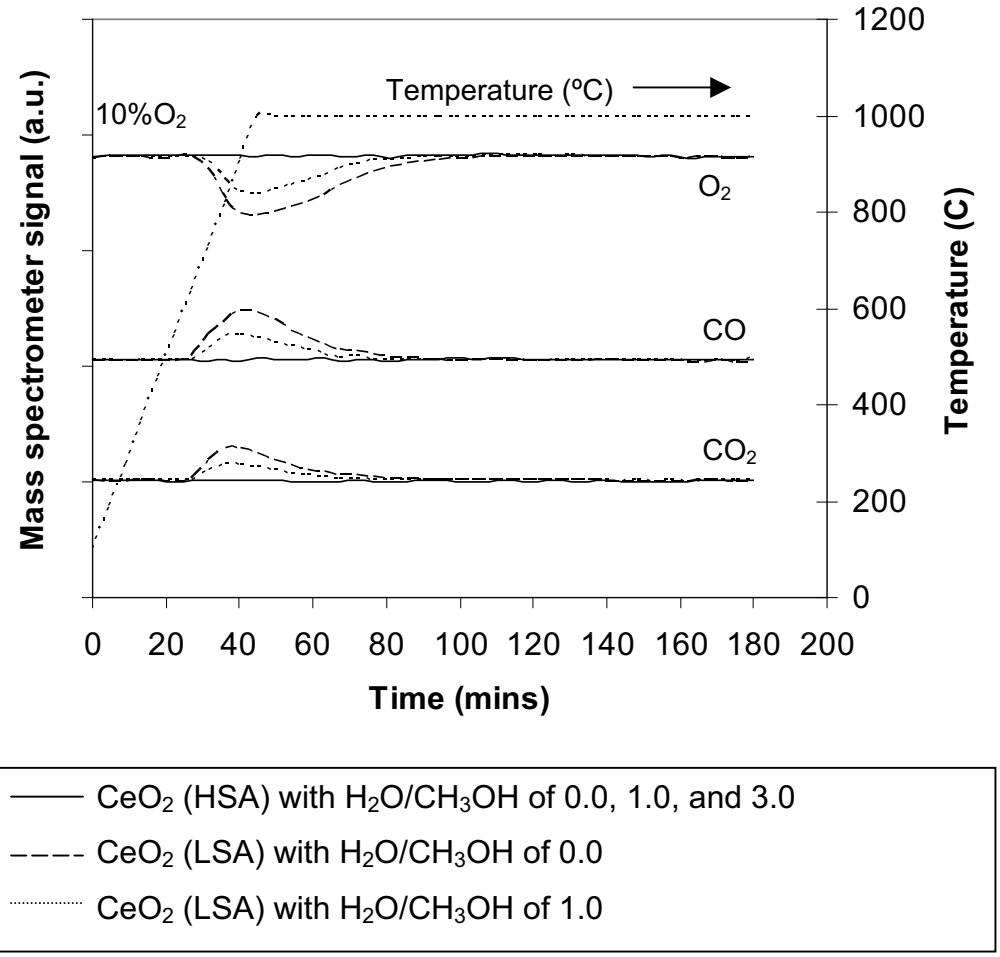



**รูปที่** 8.1 ผลจากปฏิกิริยาการแตกตัวของเมทานอล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (1 kPa เมทานอล และ 3 kPa น้ำ)

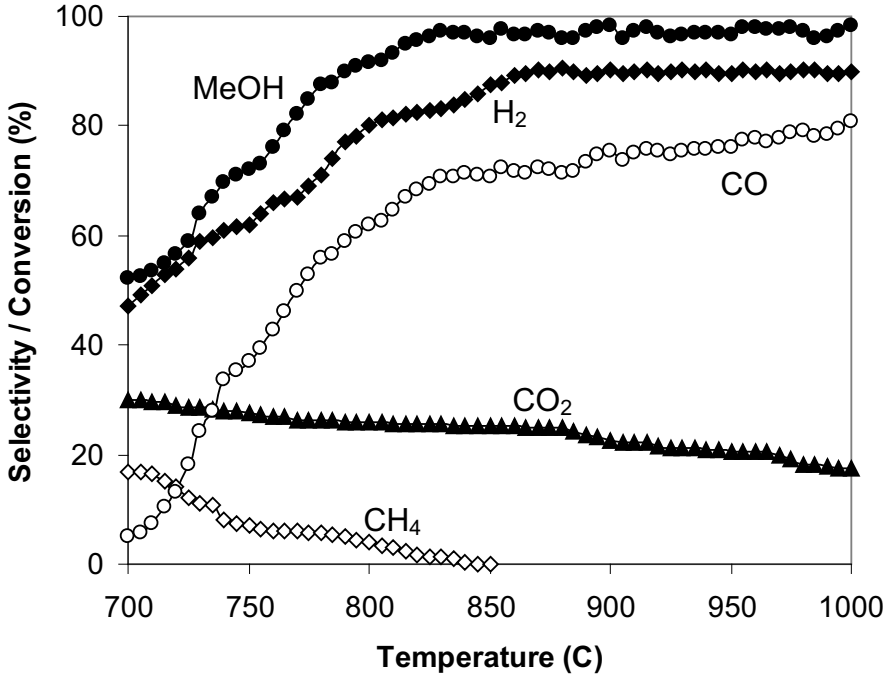



**รูปที่** 8.2 เสถียรภาพต่อกระบวนการของตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ ที่อุณหภูมิ 900 °C นาน 100 ชั่วโมง $CeO_2$ (HSA) with $H_2O/CH_3OH$ of 3.0 (●),$CeO_2$ (HSA) with $H_2O/CH_3OH$ of 1.0 (○),$CeO_2$ (HSA) with $H_2O/CH_3OH$ of 0.0 (♦),$CeO_2$ (LSA) with $H_2O/CH_3OH$ of 3.0 (◊),$CeO_2$ (LSA) with $H_2O/CH_3OH$ of 1.0 (▲), and $CeO_2$ (LSA) with $H_2O/CH_3OH$ of 0.0 (Δ)

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากขบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิต (ที่อุณหภูมิเดียวกัน) สูงขึ้น เพราะ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยลดพลังงานกระตุ้น ส่งผลให้ขบวนการรีฟอร์มมิ่งเกิดง่ายขึ้น ขณะเดียวกันก็จะช่วยให้ selectivity ของกระบวนการมีค่าสูงขึ้นเช่นกัน




**รูปที่** 8.3 TPO ของ $CeO_2$ หลังจากผ่านการใช้งานที่อุณหภูมิ 900 $^{\circ}C$ เป็นเวลา 100 ชั่วโมง




รูปที่ 8.4 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อ การสลายตัวของเมทานอลและ Selectivity ของปฏิกิริยาเมทานอลรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ (HSA)

**Table 8.1** Deactivation percentages, steady state hydrogen selectivities, specific surface area, and amount of carbon deposition on the surface of catalysts after exposure in methanol decomposition conditions (various inlet $H_2O/CH_3OH$ ratios) at 900ºC for 100 h

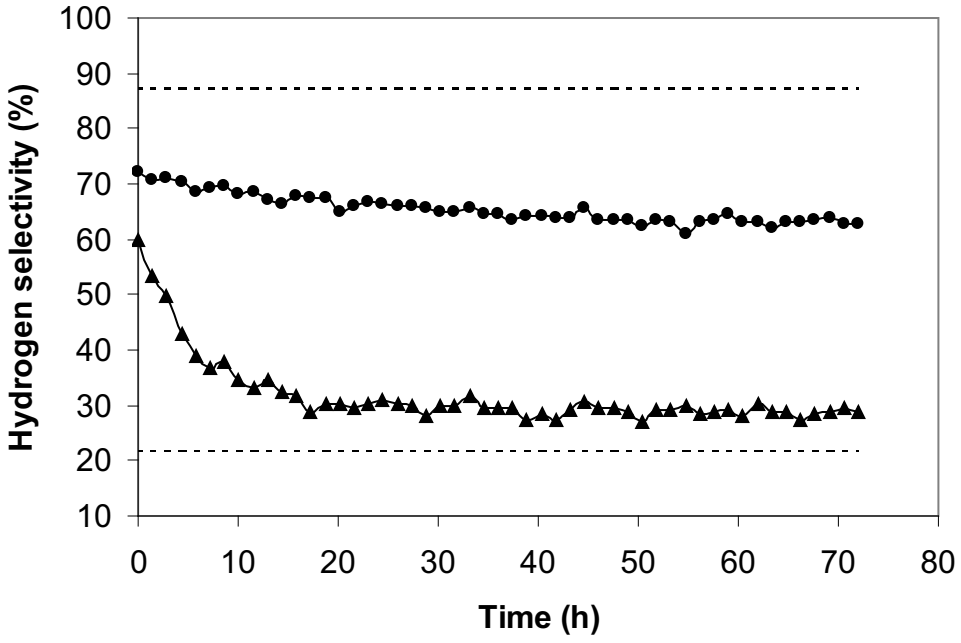
| Catalyst | $H_2O/CH_3OH$ ratio | Deactivation (%) | Hydrogen selectivity (%) at steady state | C formation[a] (monolayers) | BET surface ($m^2\ g^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| $CeO_2$ (LSA)[b] | 0.0 | 40.9 | 28.0 | 0.35 | 6.0 |
| | 1.0 | 34.9 | 36.2 | 0.17 | 6.0 |
| | 3.0 | 29.7 | 43.6 | 0.06 | 6.1 |
| $CeO_2$ (HSA)[c] | 0.0 | 7.4 | 66.5 | ~ 0 | 22.0 |
| | 1.0 | 7.6 | 80.0 | ~ 0 | 22.2 |
| | 3.0 | 6.5 | 90.4 | ~ 0 | 22.1 |

[a] Calculated using CO and $CO_2$ yields from temperature-programmed oxidation (TPO) with 10% oxygen
[b] conventional $CeO_2$ prepared by precipitation method
[c] nanocomposite high surface area $CeO_2$

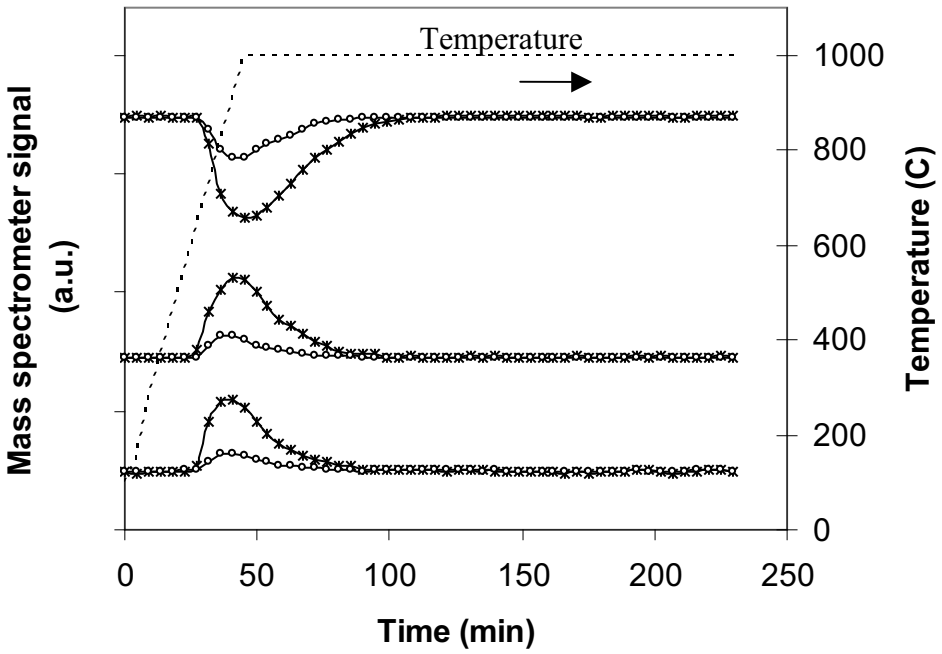
# บทที่ 9
# กระบวนการรีฟอร์มมิ่งก๊าซหุงต้มด้วยน้ำ

## 9.1 ศึกษาศักยภาพของ $CeO_2$ ต่อกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง LPG ด้วยน้ำ

การทดลองดำเนินการโดยการป้อนน้ำพร้อมกับก๊าซโพรเพน และบิวเทน เข้าสู่ระบบซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ ไว้ โดยในการทดลองจะป้อน LPG และไอน้ำด้วยอัตราส่วนคงที่ที่ 1.0 ต่อ 5.0 เข้าสู่ระบบ และทำการศึกษาเสถียรภาพ (Stability) ของ $CeO_2$ (เปรียบเทียบกับ $Ni/Al_2O_3$) จากรูปที่ 9.1 พบว่ากระบวนการรีฟอร์มมิ่งด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ จะมีเสถียรภาพสูงกว่ากระบวนการดังกล่าวบน $Ni/Al_2O_3$ มากเนื่องจาก $CeO_2$ มีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนที่ผิวสูง ซึ่งสามารถยืนยันข้อสรุปนี้ได้จากการทำ TPO (Temperature Programmed Oxidation) ดังแสดงในรูปที่ 9.2

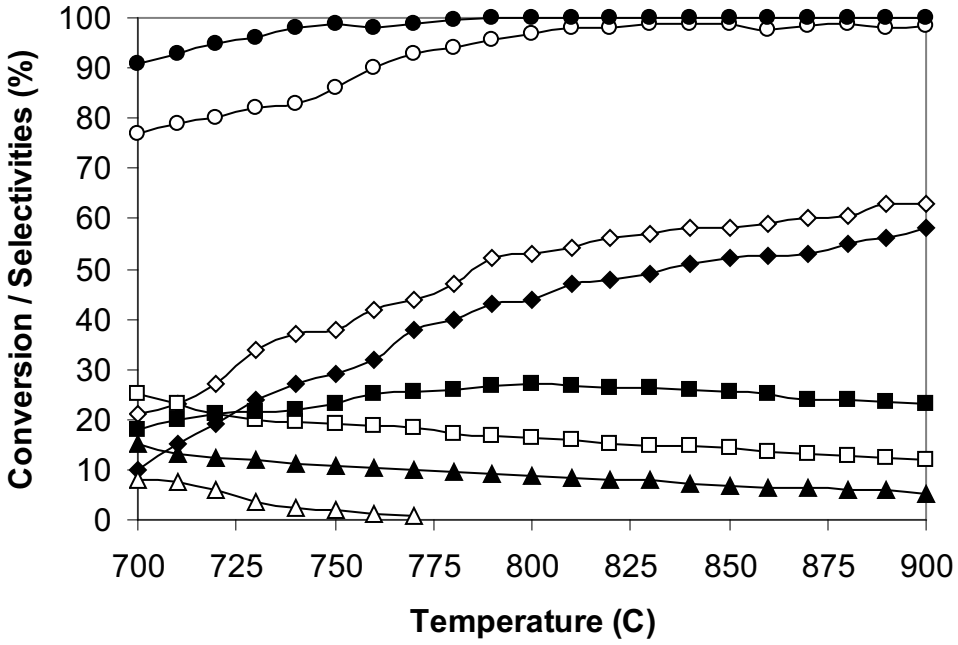



**รูปที่** 9.1 เสถียรภาพของการผลิตไฮโดรเจนจากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ LPG ด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ (●) และ $Ni/Al_2O_3$ (▲) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส



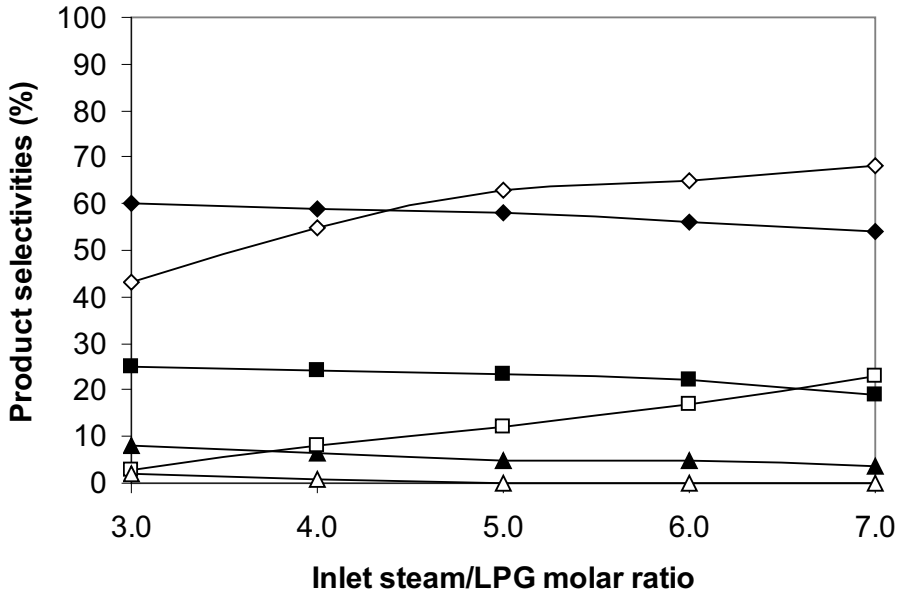

**รูปที่** 9.2 กระบวนการ Temperature programmed oxidation จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ LPG ด้วยน้ำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ (○) และ $Ni/Al_2O_3$ (×)

หลังจากระบบเข้าสู่สภาวะสมดุล (Steady state) แล้ว การดำเนินการในขั้นถัดมาคือการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ ซึ่งทำการทดลองโดยการเปลี่ยนอุณหภูมิของระบบจาก 700 ถึง 900 องศาเซลเซียส ผลการทดลองดังกล่าวแสดงในรูปที่ 9.3 ด้านล่าง ซึ่งพบว่าปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ เช่นเดียวกันกับปริมาณคาร์บอน มอนออกไซด์ ในทางกลับกันสัดส่วนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผลิตได้จะมีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่ใช้ สำหรับสัดส่วนของมีเทนที่ออกจากระบบนั้นจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 700 ไปเป็น 850 องศาเซลเซียส จากนั้นสัดส่วนของมีเทนที่ได้ก็จะลดลง นอกจากนั้นยังพบว่าเกิดการฟอร์มตัวของเอทีลีน ($C_2H_4$) ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวด้วย โดยปริมาณเอทีลีนที่ได้จะมีค่าสูงที่อุณหภูมิต่ำ และที่อุณหภูมิต่ำกว่า 775 องศาเซลเซียสจะพบการฟอร์มตัวของก๊าซอีเทนอีกด้วย ดังที่ได้กล่าวมา สารไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้จะเป็นตัวก่อให้เกิดปัญหาการฟอร์มตัวของคาร์บอนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายถึงแม้จะใช้ $CeO_2$ ซึ่งมีความต้านทานต่อการเกิดคาร์บอนที่ผิวสูงก็ตาม




**รูปที่** 9.3 อัตราการสลายตัว (Conversion) ของโพรเพนและบิวเทน รวมถึงสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ (Selectivities) จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ LPG ด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ (conversion of $C_4H_{10}$ (●), conversion of $C_3H_8$ (○), and the selectivities of $H_2$ (◇), CO (◆), $CO_2$ (□), $CH_4$ (■), $C_2H_6$ (△), and $C_2H_4$ (▲))

การทดลองถัดมาคือการศึกษาผลของน้ำที่ป้อนเข้าสู่ระบบต่อปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้น และสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้รับ โดยการเปลี่ยนอัตราส่วนของ LPG ต่อน้ำจาก 1.0/3.0 เป็น 1.0/4.0, 1.0/50., 1.0/6.0, และ 1.0/70.0 ตามลำดับ ดังแสดงในรูป 9.4 พบว่าการเพิ่มน้ำเข้าสู่ระบบช่วยลดอัตราการเกิดเอทีลีน และปริมาณอีเทนได้เล็กน้อย อย่างไรก็ดียังมีสารไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ออกจากระบบอยู่ในปริมาณที่ค่อนข้างมาก อีกทั้งปริมาณคาร์บอนที่ผิวของ $CeO_2$ ก็ลงลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นดังแสดงในตารางที่ 9.1




**รูปที่** 9.4 ผลของปริมาณน้ำขาเข้าต่อสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ (Selectivities) จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ LPG ด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (selectivities of $H_2$ (◇), CO (◆), $CO_2$ (□), $CH_4$ (■), $C_2H_6$ (△), and $C_2H_4$ (▲))

**ตารางที่** 9.1

ผลของปริมาณน้ำขาเข้าต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ และปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ จากกระบวนการ Steam reforming of LPG

| $H_2O$/LPG ratio | Hydrogen selectivity (%) at steady state | Total carbon formation (monolayers) |
|---|---|---|
| 3.0 | 43.1 | 0.82[a] (0.84)[b] |
| 4.0 | 55.0 | 0.67 (0.65) |
| 5.0 | 62.9 | 0.51 (0.48) |
| 6.0 | 65.3 | 0.44 (0.44) |
| 7.0 | 68.0 | 0.41 (0.39) |

[a] Calculated using CO and $CO_2$ yields from temperature-programmed oxidation (TPO) with 10% oxygen.
[b] Calculated from the balance of carbon in the system.

จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า $CeO_2$ มีศักยภาพในการรีฟอร์มก๊าซหุงต้มเช่นเดียวกับก๊าซธรรมชาติ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยา (Chemical mechanism) ของ Steam reforming of LPG บนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ สามารถอธิบายได้ด้วยกระบวนการรีด๊อกซ์ (Redox) ดังแสดงในสมการด้านล่าง

$C_4H_{10} + 4S_{Ce} \Leftrightarrow 2(CH_3\text{-}S_{Ce}) + 2(CH_2\text{-}S_{Ce})$

$C_3H_8 + 3S_{Ce} \Leftrightarrow 2(CH_3\text{-}S_{Ce}) + CH_2\text{-}S_{Ce}$

$C_2H_6 + 2S_{Ce} \Leftrightarrow 2(CH_3\text{-}S_{Ce})$

$C_2H_4 + 2S_{Ce} \Leftrightarrow 2(CH_2\text{-}S_{Ce})$

$CH_4 + 2S_{Ce} \Leftrightarrow CH_3\text{-}S_{Ce} + H\text{-}S_{Ce}$

$CH_3\text{-}S_{Ce} + S_{Ce} \Leftrightarrow CH_2\text{-}S_{Ce} + H\text{-}S_{Ce}$

$CH_2\text{-}S_{Ce} + S_{Ce} \Leftrightarrow CH\text{-}S_{Ce} + H\text{-}S_{Ce}$

$CH\text{-}S_{Ce} + S_{Ce} \Leftrightarrow C\text{-}S_{Ce} + H\text{-}S_{Ce}$

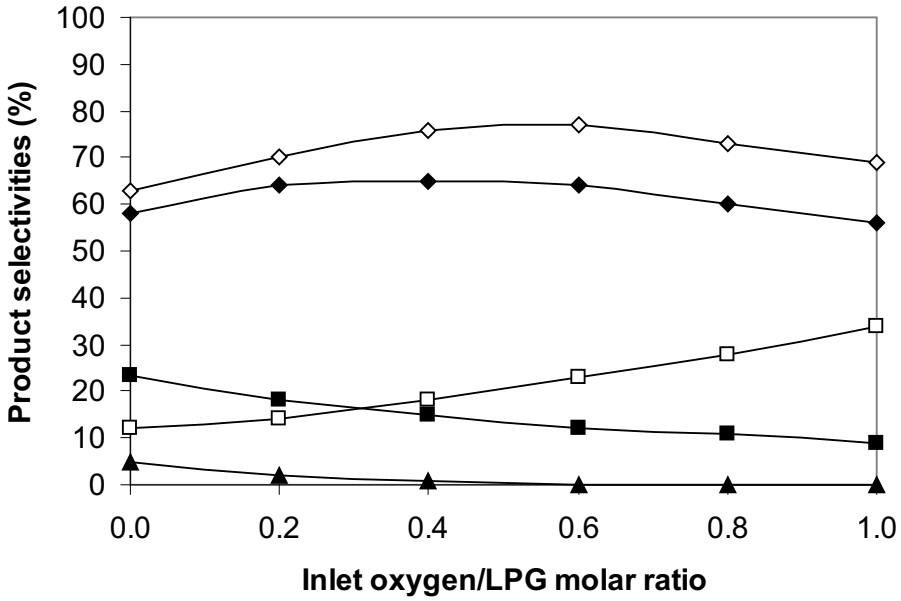
$C\text{-}S_{Ce} + O_O^{x} \Leftrightarrow CO + V_O^{\bullet\bullet} + 2\,e' + S_{Ce}$

$2H\text{-}S_{Ce} \Leftrightarrow H_2 + 2S_{Ce}$

$H_2O + V_O^{\bullet\bullet} + 2\,e' \Leftrightarrow O_O^{x} + H_2$

## 9.2 <u>ศึกษาศักยภาพของ $CeO_2$ ต่อกระบวนการ Autothermal reforming of LPG</u>

การดำเนินการขั้นต่อมาเพื่อลดปริมาณคาร์บอนที่ผิว $CeO_2$ รวมถึงปรับปรุงสัดส่วนของก๊าซผลิตภัณฑ์คือการป้อนน้ำและออกซิเจนเข้าสู่ระบบด้วยพร้อมกับก๊าซโพรเพน และบิวเทน (กระบวนการ Autothermal reforming) ซึ่งการทดลองจะเริ่มต้นจากการศึกษาหาสัดส่วนของออกซิเจนต่อน้ำ และ LPG ที่เหมาะสมเสียก่อน โดยการป้อนออกซิเจนต่อ LPG ที่สัดส่วนความเข้มข้นตั้งแต่ 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, และ 1.0 เข้าสู่ระบบและทำการเปรียบเทียบปริมาณไฮโดรเจนที่ได้ ดังแสดงในรูป 9.5 พบว่าสัดส่วนระหว่างออกซิเจนต่อ LPG ที่เหมาะสมที่สุดคือ 0.6 ซึ่งที่สัดส่วนดังกล่าวจะสามารถผลิตไฮโดรเจนได้ถึง 77% และจากการศึกษาปริมาณคาร์บอนที่ผิวของ $CeO_2$ ด้วยกระบวนการ Temperature programmed oxidation (TPO) พบว่าเมื่อสัดส่วนของการป้อนออกซิเจนต่อ LPG สูงกว่า 0.6 จะไม่เกิดการฟอร์มตัวของคาร์บอนที่ผิวของ $CeO_2$




**รูปที่** 9.5 ผลของปริมาณออกซิเจนขาเข้าต่อสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ (Selectivities) จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของ LPG ด้วยน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (selectivities of $H_2$ (◇), CO (◆), $CO_2$ (□), $CH_4$ (■),and $C_2H_4$ (▲))

ตารางที่ 9.2 แสดงปริมาณคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ ที่วัดได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ เมื่อผ่านกระบวนการ Autothermal reforming โดยป้อนออกซิเจนในปริมาณต่างๆ กัน ซึ่งจากตารางดังกล่าวพบว่าเมื่อมีการป้อนออกซิเจนต่อ LPG ในสัดส่วนมากกว่า 0.6 จะไม่พบการฟอร์มตัวของคาร์บอนบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$

**ตารางที่** 9.2

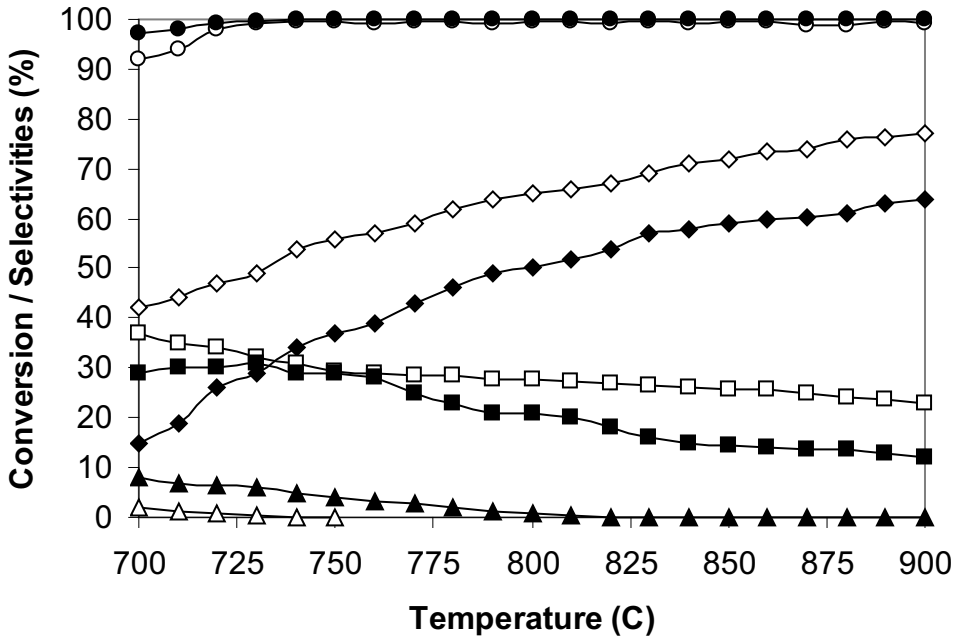
ผลของปริมาณน้ำขาเข้าต่อปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้ และปริมาณคาร์บอนที่เกิดขึ้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ จากกระบวนการ Autothermal reforming of LPG

| Oxygen/LPG ratio | Hydrogen selectivity (%) at steady state | Total carbon formation (monolayers) |
|---|---|---|
| 0.0 | 62.9 | 0.51[a] (0.48)[b] |
| 0.2 | 69.8 | 0.19 (0.21) |
| 0.4 | 76.1 | 0.07 (0.06) |
| 0.6 | 77.0 | ~0.0 (~0.0) |
| 0.8 | 72.8 | ~0.0 (~0.0) |
| 1.0 | 69.0 | ~0.0 (~0.0) |

[a] Calculated using CO and $CO_2$ yields from temperature-programmed oxidation (TPO) with 10% oxygen.

[b] Calculated from the balance of carbon in the system.

หลังทราบสัดส่วนของออกซิเจนที่เหมาะสมแล้ว การดำเนินการต่อมาคือการศึกษาผลของอุณหภูมิต่ออัตราการสลายตัวของโพรเพน และบิวเทน รวมถึงสัดส่วนของก๊าซต่างๆ ที่เกิดขึ้นดังแสดงในรูป 9.6 ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียสจะไม่มีเอทีลีนเกิดขึ้นจากกระบวนการ Autothermal reforming of LPG



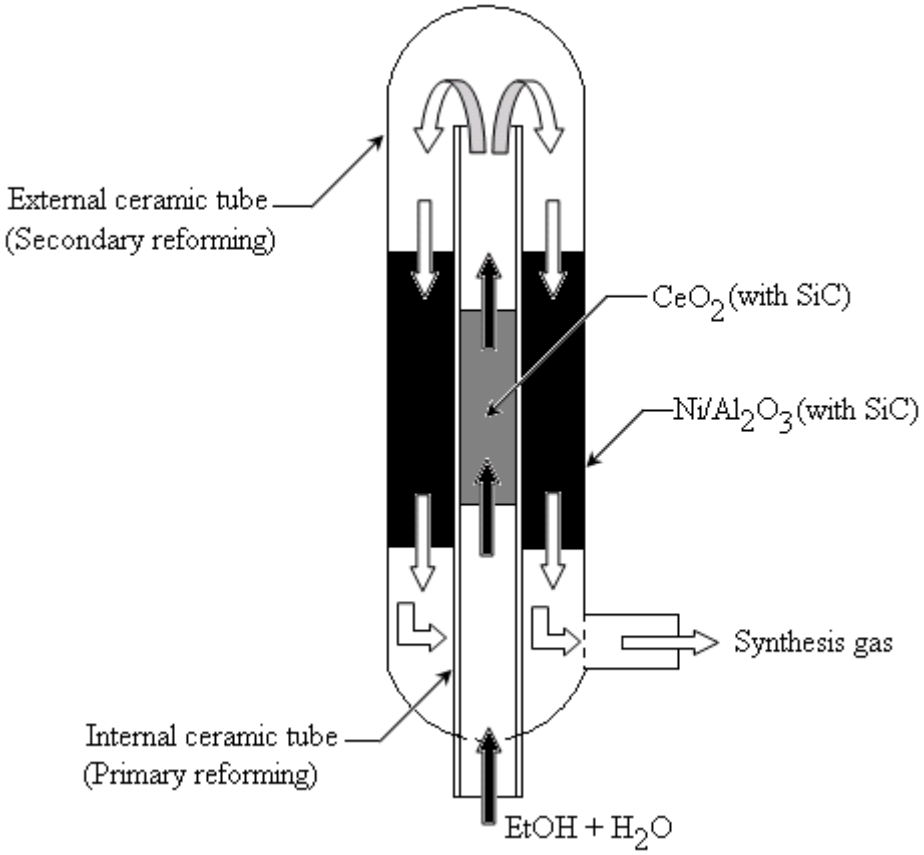

**รูปที่** 9.6 อัตราการสลายตัว (Conversion) ของโพรเพนและบิวเทน รวมถึงสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ (Selectivities) จากกระบวนการ Autothermal reforming ของ LPG บนตัวเร่งปฏิกิริยา $CeO_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ (conversion of $C_4H_{10}$ (●), conversion of $C_3H_8$ (○), and the selectivities of $H_2$ (◇), CO (◆), $CO_2$ (□), $CH_4$ (■), $C_2H_6$ (△), and $C_2H_4$ (▲))

# บทที่ 10
# การออกแบบระบบรีฟอร์มเมอร์รูปแบบใหม่

## 10.1 การออกแบบระบบรีฟอร์มเมอร์

ระบบรีฟอร์มเมอร์ซึ่งใช้ $CeO_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเบื้องต้น (Pre-reforming element) ได้ถูกออกแบบในลักษณะของ Annular reactor ซึ่งมีท่อซ้อนกันอยู่ 2 ชั้น ท่อด้านในมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1/4นิ้ว ส่วนท่อด้านนอกมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1/2 นิ้ว และท่อทั้งสองมีความยาว 40 เซนติเมตร โดยก๊าซธรรมชาติจะถูกป้อนเข้าสู่ท่อขนาดเล็กชั้นในก่อน แล้วจึงย้อนกลับเข้าสู่ท่อขนาดใหญ่ด้านนอกภายหลังดังแสดงในรูปที่ 10.1

จากการออกแบบดังกล่าว $CeO_2$ จะถูกบรรจุไว้ในท่อชั้นใน ซึ่งวัตถุดิบจากภายนอกจะเข้ามาสัมผัสและทำปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวก่อน (Pre-reforming) จากนั้นก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ได้จะไหลวกกลับเข้าสู่ท่อชั้นนอกซึ่งบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา $Ni/Al_2O_3$ อยู่เพื่อเกิดปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งอีกครั้ง และสามารถผลิตไฮโดรเจนออกมาได้อย่างมีประสิทธิภาพ



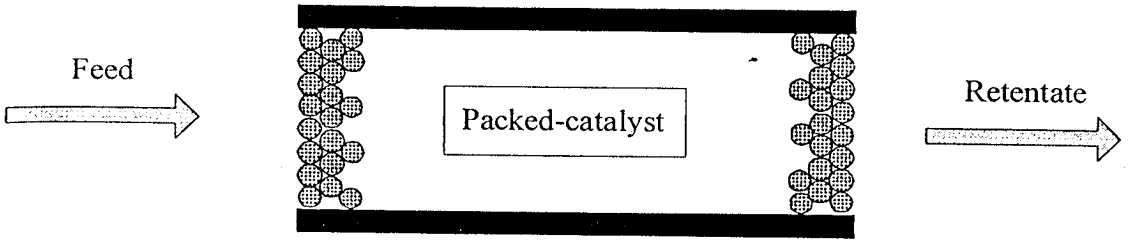

**รูปที่** 9.1 ระบบ Annular reactor ที่สร้างขึ้น

ระบบดังกล่าวจะถูกต่อเข้ากับระบบรวมแทนที่ Catalytic packed-bed reactor เดิมซึ่งไอน้ำที่เกิดขึ้นจะเกิดจากการระเหยน้ำโดยใช้ระบบ Evaporator ส่วน Hydrogen-rich gas ที่ได้จากกระบวนการจะถูกนำไปวิเคราะห์โดยเครื่อง Gas chromatography และ Mass spectrometer ต่อไป

## 10.2 การดำเนินการเพื่อศึกษาผลของการใช้เมมเบรนในระบบรีฟอร์มเมอร์

เพื่อศึกษาผลของการติดเมมเบรนในระบบรีฟอร์มเมอร์ งานวิจัยนี้จึงดำเนินการพัฒนาโมเดลทางคณิตศาสตร์ของระบบเมมเบรนขึ้นมาเพื่อทำการเปรียบเทียบกับระบบรีฟอร์มเมอร์ปรกติ โดยมีรายละเอียดของงานดังนี้

### 10.2.1 การพัฒนาโมเดลของระบบรีฟอร์มเมอร์ปรกติ (Fixed bed model)




**รูปที่** 10.2: ระบบรีฟอร์มเมอร์ปรกติ

***Material balance:***

$$\frac{d\overline{M}_i}{dL} = c_1 r_i \qquad (10.1)$$

***Energy balance:***

$$\sum\left(M_i C_{p,i}\right)\frac{d\overline{T}}{dL} = c_2\left(\overline{T}_{SS} - \overline{T}\right) + c_3 \sum\left(r_i \times \Delta H_{R,i}\right) \qquad (10.2)$$

Heat transfer through stainless steel

Heat of reaction

โดย

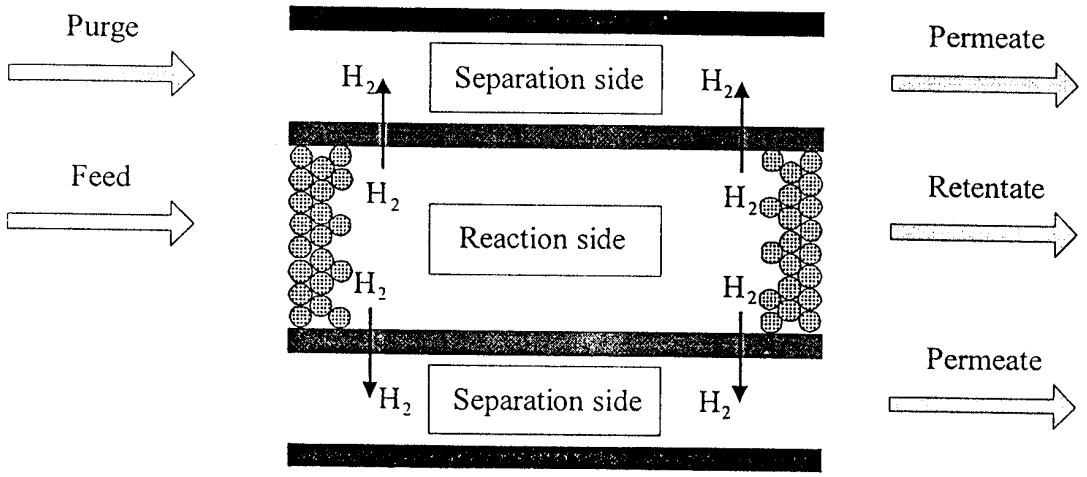
$$c_1 = \frac{\rho_c A_c l_0}{M_{T,0}}$$

$$c_2 = U_{SS} 2\pi r_1 l_0$$

$$c_3 = \pi r_1^2 l_0 \rho_c$$

$$\overline{M}_i = \left(\frac{M_i}{M_{T,0}}\right) \; ; \qquad \overline{T} = \frac{T}{T_0} \; ; \qquad \overline{T}_{SS} = \frac{T_{ss}}{T_0}$$

## 10.2.2 การพัฒนาโมเดลของระบบรีฟอร์มเมอร์ที่ใช้เมมเบรน




**รูปที่** 10.3: ระบบรีฟอร์มเมอร์ที่ใช้เมมเบรน

***Material balance:***

Reaction side:

$$\frac{d\overline{M}_i^S}{dL} = a_1 r_i - a_2 Q_H \tag{10.3}$$

Permeation side:

$$\frac{d\overline{M}_i^T}{dL} = a_7 Q_H \tag{10.4}$$

***Energy balance:***

Reaction side:

$$\sum\left(M_i^S C_{p,i}^S\right)\frac{d\overline{T}^S}{dL} = a_3\left(\overline{T}_{SS} - \overline{T}^S\right) + a_4\left(\overline{T}^T - \overline{T}^S\right) + a_5\sum\left(r_i \times \Delta H_{R,i}\right) + a_6 H_m^S Q_H \tag{3.8}$$

Heat transfer through stainless steel | Heat transfer through membrane | Heat of reaction | Heat transfer by permeation gas

Permeation side:

$$\sum\left(M_i^T C_{p,i}\right)\frac{d\overline{T}^T}{dL} = -a_8\left(\overline{T}^T - \overline{T}^S\right) + a_9 H_m^T Q_H \tag{10.5}$$

Heat transfer through membrane | Heat transfer by mass permeation

$$a_1 = \frac{\rho_c A_c^S l_0}{M_{T,0}^S} \;;\; a_2 = \frac{l_0}{M_{T,0}^S} \;;\; a_3 = U_{SS} 2\pi r_3 l_0 \;;\; a_4 = U_m 2\pi r_1 l_0$$

$$a_5 = \frac{\rho_c A_c l_0}{T_0^S} \;;\; a_6 = \frac{l_0}{T_0^S} \;;\; a_7 = \frac{l_0}{M_{T,0}^T} \;;\; a_8 = U_m 2\pi r_1 l_0 \;;\; a_9 = \frac{l_0}{T_0^T}$$

$$\overline{M}_i^S = \left(\frac{M_i^S}{M_{T,0}^S}\right) \;;\; \overline{M}_i^T = \left(\frac{M_i^T}{M_{T,0}^T}\right) \;;\; \overline{T}^S = \frac{T^S}{T_0^S} \;;\; \overline{T}^T = \frac{T^T}{T_0^S} \;;\; \overline{T}_{SS} = \frac{T_{ss}}{T_0^S}$$

$$A_c^S = \pi\left(r_3^2 - r_2^2\right)$$

จากรูปที่ 10.3 มีการตั้งสมมุติฐานคือก๊าซที่แพร่ผ่านเมมเบรนคือไฮโดรเจนเท่านั้น โดยสามารถคำนวณอัตราการแพร่ได้จากสมการด้านล่าง

$$\frac{J\Delta Z}{P_{1s}^{0.5} - P_{2s}^{0.5}} = \frac{DN_b}{K_s} \qquad (10.6)$$

J = Hydrogen atom flux or permeation rate of hydrogen

$N_b$ = bulk metal Pd atom concentration (0.113 mol Pd/cm$^2$)

The diffusion coefficient (D) สามารถคำนวณได้จากสมการด้านล่าง

$$D = D_o \exp\left(\frac{-E_{diff}}{RT}\right) \qquad (10.7)$$

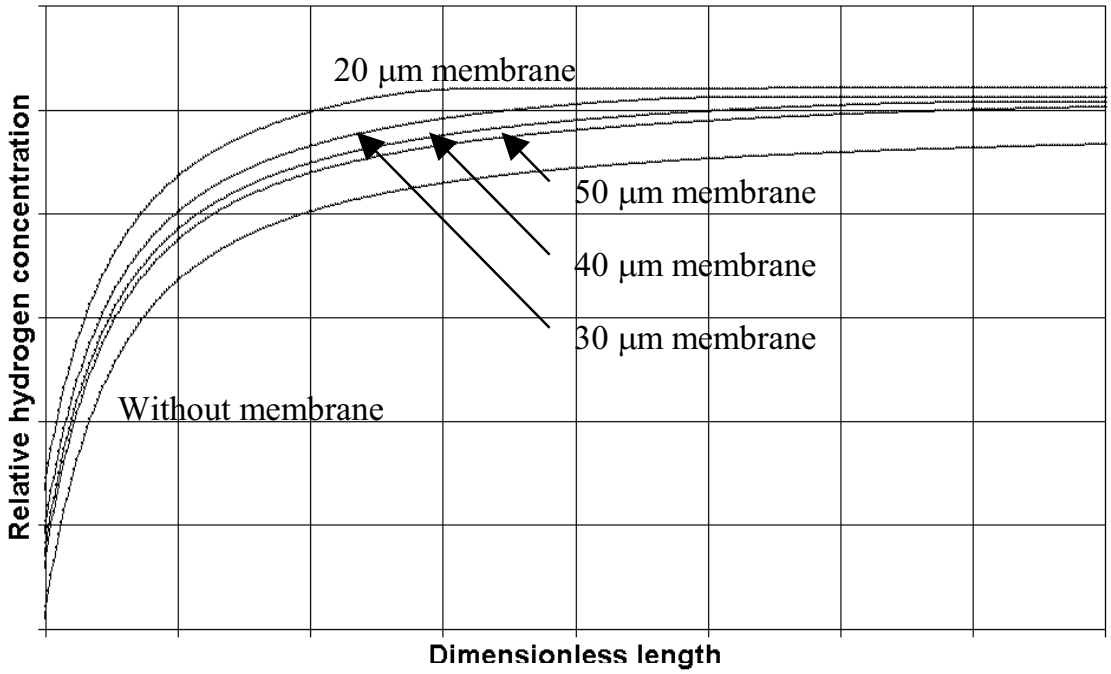
$E_{diff}$ = the activation energy for hydrogen atom diffusion (5.3 kcal/mol H)

$D_o = 2.9\times10^{-3}$ cm$^2$/s

$E_{diff}$ = 5.3 kcal/mol H

$$K_s = 351.6 \exp\left(\frac{-1007}{T}\right) \qquad (10.8)$$

รูปที่ 10.4 แสดงผลของปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยน้ำเมื่อมีการนำเอาเมมเบรนมาใช้ในระบบรีฟอร์มเมอร์ โดยรูปดังกล่าวแสดงถึงผลของความหนาของเมมเบรนต่อปริมาณไฮโดรเจนที่สามารถผลิตได้จากกระบวนการดังกล่าว ซึ่งจากการคำนวณพบว่าการติดตั้งเมมเบรนจะช่วยให้สามารถผลิตไฮโดรเจนได้ในปริมาณที่สูงขึ้น แต่ความหนาของเมมเบรนเป็นปัจจัยที่สำคัญหนึ่งที่สำคัญซึ่งจะเป็นตัวกำหนดว่าปริมาณไฮโดรเจนที่ผลิตได้จะมีมากน้อยเพียงใด




**รูปที่** 10.4: ผลของความหนาของเมมเบรนต่อปริมาณไฮโดรเจนที่สามารถผลิตได้จากกระบวนการรีฟอร์มมิ่งของมีเทนด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

## เอกสารอ้างอิง

[1] การศึกษาเบื้องต้นความเป็นไปได้ และศักยภาพในการพัฒนาก๊าซไฮโดรเจนเพื่อเป็นพลังงานทดแทน โดยสถาบันพัฒนาและฝึกอบรมโรงงานต้นแบบ มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี

[2] โครงการจัดทำสถานภาพ ภาพฉายอนาคต และแผนที่นำทางการพัฒนาเทคโนโลยีชีวภาพของประเทศไทย สาขาพลังงานและสิ่งแวดล้อม โดยบัณฑิตวิทยาลัยร่วมด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อม

[3] เซลล์เชื้อเพลิง: พลังงานสะอาดทางเลือกแห่งอนาคต โดย ดร. สุมิตรา จรสโรจน์กุล ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

[4] An Introduction to fuel cell technology and economics, Nigel Brandon and David Hart, 1999

[5] N.Q. Minh, and T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, 1995.

[6] U. Bossel, The Birth of the Fuel Cell, European Fuel Cell Forum, 2000.

[7] Fuel Cell Handbook: 4th Edition, DOE/FETC-99/1076, edited by J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, and M.G. Klett, U.S. Department of Energy, Federal Energy Technology Center, 1998.

[8] http://www.daimlerchrysler.com/index_e.htm?/products/products_e.htm

[9] http://www.hexis.ch/english/frhexis.htm

[10] http://www.fe.doe.gov/

[11] http://www.pg.siemens.com/en/fuelcells

[12] http://www.cfcl.com.au/

[13] http://www.nec.com/

[14] http://www.ford.com/

[15] http://www.gm.com/

[16] http://www.h2cars.de/

[17] Laosiripojana, N., 2003. Reaction engineering of indirect internal steam reforming of methane for application in solid oxide fuel cells. Ph.D. Thesis, University of London, England

[18] J.R. Rostrup-Nielsen, Steam Reforming Catalysts, (1975)

[19] D. Grenoble, J. Catal., 51, (1978), 203

[20] J.R. Rostrup-Nielsen and J.-H. Bak-Hansen., J. Catal., 144, (1993), 38

[21] A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Sepúlveda-Escribano, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1993), 487

[22] H. Papp, P. Schuler and Q. Zhang., Topics in Catalysis, 3, (1996), 299

[23] J.R. Rostrup-Nielsen, L.J. Christiansen, Applied Catalysis A, 126, (1995), 381-390

[24] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, J.S. Foord, M.L.H. Green, C.P. Grey, A.J. Murrel and P.D.F. Vernon., Nature, 344, (1990), 319

[25] S.C. Tsang, J.B. Claridge and M.L.H. Green., Catal. Today, 23, (1995), 3

[26] A. Erdöhelyi, J. Cserényi and F. Solymosi., J. Catal., 141, (1993), 287

[27] A. Erdöhelyi, J. Cserényi, E. Rapp and F. Solymosi., Appl. Catal. A: Gen., 108, (1994), 205

[28] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato and T. Uchijima., Catal. Lett., 25, (1994), 265

[29] H. Y. Wang and E. Ruckenstein, Applied Catalysis A: General, 204, (2000), 143-152

# สิ่งที่ได้รับ (Output) จากโครงการ

**<u>วารสารระดับนานาชาติที่มี Impact Factor (International Journal with impact factor)</u>**

1) **N. Laosiripojana** and S. Assabumrungrat, "Catalytic Dry Reforming of Methane over High Surface Area Ceria", Appl. Cat.-B, 60 (2005) 107-116 **(IF-2004 = 4.06)**
   *<u>(* Sciencedirect Top 25 hottest articles of the year 2005, range 18th)</u>*
2) **N. Laosiripojana** and S. Assabumrungrat, "Methane steam reforming over Ni/Ce-$ZrO_2$ catalyst: Influences of Ce-$ZrO_2$ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics", Appl. Cat.-A, 290 (2005) 200-211 **(IF-2004 = 2.31)**
3) **N. Laosiripojana**, W. Sutthisripok and S. Assabumrungrat, "Synthesis gas production from dry reforming of methane over $CeO_2$ doped Ni/$Al_2O_3$: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation", Chem. Eng. J., 112 (2005) 13-22 **(IF-2004 = 1.38)**
4) **N. Laosiripojana**, W. Sangtongkitcharoen and S. Assabumrungrat, "Catalytic steam reforming ethane and propane over $CeO_2$-doped Ni/$Al_2O_3$ at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox properties of doping $CeO_2$", accepted by Fuel, June 2005 **(IF-2003 = 1.368)**
5) **N. Laosiripojana** and S. Assabumrungrat, "Hydrogen production from the steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria at SOFC temperature", J. Power Sources, In Press, October 2005 **(IF-2004 = 2.513)**
6) **N. Laosiripojana** and S. Assabumrungrat, "The effect of specific surface area on the activity of nano-scale ceria catalysts for methanol decomposition with and without steam at SOFC operating temperatures", Chem. Eng. Sci., accepted, October 2005 **(IF-2004 = 1.65)**
7) **N. Laosiripojana** and S. Assabumrungrat, "Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area $CeO_2$: The role of $CeO_2$ as an internal pre-reforming catalyst", Appl. Cat.-B, revised **(IF-2004 = 4.06)**
8) **N. Laosiripojana** and S. Assabumrungrat, "Reactivity of high surface area $CeO_2$ synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam", Submitted to Chemical Engineering Journal

International Conference

1) **Laosiripojana, N.**, Assabumrungrat S., et al. (2004). Catalytic Cracking of Methane, Methanol, and Ethanol by Ceria. The Third Regional Conference on Energy Technology towards a Clean Environment "Sustainable Energy and Environment (SEE)", December 1-3, 2004, Hilton Hua Hin Resort & Spa, Hua Hin, Thailand.
2) **Laosiripojana, N.**, Watcharathamrongkul K., et al. (2004). Methane Steam Reforming Performance on Selective Hydrogen Permeable Menbrane Reformer Using $CeO_2$ as a Reforming Catalyst. The Third Regional Conference on Energy Technology towards a Clean Environment "Sustainable Energy and Environment (SEE)", December 1-3, 2004, Hilton Hua Hin Resort & Spa, Hua Hin, Thailand.
3) **Laosiripojana, N.** and Assabumrungrat S. (2004). Hydrogen Production from Dry Reforming over $CeO_2$ Fueled by Biogas. Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004), December 2004.
4) **Laosiripojana, N.** and Assabumrungrat S. (2004). Methane Steam Reforming Performance and the Resistance toward Carbon Formation of Ni on High Surface Area $CeO_2$ Support. Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004), December 2004.
5) **Laosiripojana, N.**, Watcharathamrongkul K., et al. (2004). Hydrogen Production from Pd Membrane Reformer using $Ni/Al_2O_3$ as Methane Steam Reforming Catalyst. Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004), December 2004.
6) **Laosiripojana N.**, Assabumrungrat S., Sutthisripok W., (2005) Catalytic Steam Reforming of Ni on High Surface Area $CeO_2$ and Ce-$ZrO_2$, PSU-UNS Conference, July 2005.
7) **Laosiripojana N.**, Assabumrungrat S., (2005) Catalytic Steam Reforming of Ethane on $CeO_2$-doped $Ni/Al_2O_3$: Improvement of Reactivity and Resistance toward Carbon Deposition by the Doping of $CeO_2$, International Hydrogen Energy Conference, Turkey, July 2005.

## รางวัลที่ได้รับระหว่างโครงการ

1. รางวัลนักวิจัยรุ่นใหม่ดีเด่น สกว. ประจำปี 2548
2. รางวัลเสนอผลงานวิจัยดีเด่น สกว. ประจำปี 2548
3. Sciencedirect Top 25 hottest articles of the year 2005 for the journal "Applied Catalysis B: Environmental", (Impact factor: 4.04), range 18$^{th}$

# ภาคผนวก

## LIST OF INTERNATIONAL JOURNALS

1. N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, Appl. Cat.-B, 60 (2005) 107-116
2. N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, Appl. Cat.-A, 290 (2005) 200-211
3. N. Laosiripojana, W. Sutthisripok and S. Assabumrungrat, Chem. Eng. J., 112 (2006) 13-22
4. N. Laosiripojana, W. Sangtongkitcharoen and S. Assabumrungrat, Fuel, 85 (2006) 323-332
5. N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, J. Power Sources, In Press
6. N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, Chem. Eng. Sci., In Press
7. N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, Appl. Cat.-B, revised
8. N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, Submitted to Chemical Engineering Journal

## LIST OF INTERNATIONAL CONFERENCES

1. Laosiripojana, N., Assabumrungrat S., et al. (2004), Sustainable Energy and Environment (SEE)", December 1-3, 2004, Hilton Hua Hin Resort & Spa, Hua Hin, Thailand.
2. Laosiripojana, N., Watcharathamrongkul K., et al. (2004), Sustainable Energy and Environment (SEE)", December 1-3, 2004, Hilton Hua Hin Resort & Spa, Hua Hin, Thailand.
3. Laosiripojana, N. and Assabumrungrat S. (2004), Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004), December 2004.
4. Laosiripojana, N. and Assabumrungrat S. (2004), Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004), December 2004.
5. Laosiripojana, N., Watcharathamrongkul K., et al. (2004), Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004), December 2004.
6. Laosiripojana N., Assabumrungrat S., Sutthisripok W., (2005), PSU-UNS Conference, July 2005.
7. Laosiripojana N., Assabumrungrat S., (2005), International Hydrogen Energy Conference, Turkey, July 2005

N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat

"Catalytic Dry Reforming of Methane over High Surface Area Ceria"

Applied Catalysis B: Environmental, 60 (2005) 107-116

(IF-2004 = 4.06)

*(* Sciencedirect Top 25 hottest articles of the year 2005, range 18th)*

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT
Applied Catalysis B: Environmental 60 (2005) 107–116
APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL
www.elsevier.com/locate/apcatb

# Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria

N. Laosiripojana [a,*], S. Assabumrungrat [b]

[a] *The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok 10140, Thailand*

[b] *Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

Received 6 October 2004; received in revised form 28 February 2005; accepted 1 March 2005
Available online 31 March 2005

**Abstract**

High surface area ceria ($CeO_2$ (HSA)), synthesized by a surfactant-assisted approach, was found to have useful dry reforming activity for $H_2$ and CO production under solid oxide fuel cells (SOFCs) conditions. The catalyst provides significantly higher reforming reactivity and excellent resistance toward carbon deposition compared to $Ni/Al_2O_3$ and conventional low surface area ceria ($CeO_2$ (LSA)) under dry reforming conditions. These enhancements are due to the high redox property of $CeO_2$ (HSA). During the dry reforming process, the redox reactions between the gaseous components in the system and the lattice oxygen ($O_x$) take place on ceria surface. Among these reactions, the rapid redox reactions of carbon compounds such as $CH_4$, and CO with lattice oxygen ($CH_4 + O_x \rightarrow CO + H_2 + O_{x-1}$ and $CO + O_x = CO_2 + O_{x-1}$) can prevent the formation of carbon species from the methane decomposition and Boudard reactions even at low inlet carbon dioxide concentration.

In particular, the dry reforming rate over $CeO_2$ (HSA) is proportional to the methane partial pressure and the operating temperature. Carbon dioxide presents weak positive impact on the methane conversion, whereas both carbon monoxide and hydrogen inhibit the reforming rate. The activation energies and reforming rates under the same methane concentration for $CeO_2$ toward the dry reforming are almost equal to the steam reforming as previously reported [1–4]. This result suggests the similar reaction mechanisms for both the steam reforming and the dry reforming over $CeO_2$; i.e., the dry reforming rate is governed by the slow reaction of adsorbed methane, or surface hydrocarbon species, with oxygen in $CeO_2$, and a rapid gas–solid reaction between $CO_2$ and $CeO_2$ to replenish the oxygen.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Ceria; Dry reforming; High surface area; Hydrogen; SOFC

## 1. Introduction

Cerium oxide or ceria is an important material for a variety of catalytic reactions involving oxidation of hydrocarbons (e.g., automobile exhaust catalysts). This material contains a high concentration of highly mobile oxygen vacancies, which act as local sources or sinks for oxygen involved in reactions taking place on its surface.

Nowadays, a potential application of ceria is in solid oxide fuel cells (SOFCs) application as a reforming catalyst for in-stack (called indirect internal) reforming of methane [1]. Conventional Ni catalysts have been reported to provide too high endothermic reforming reactivity for in-stack reforming in SOFCs [5]. The rapid endothermic reaction can lead to local temperature gradients especially close to the entrance of the reformer, which consequently cause the possible mechanical failure due to thermally induced stresses [6,7]. In addition, the carbon deposition was easily formed on the surface of Ni catalyst under SOFC operating conditions, resulting in the rapid catalyst deactivation [8]. Thus, a less active and high resistant toward carbon formation catalyst is desirable to give better control of the coupled heat flows and chemical reactions. Ceria is a candidate catalyst for this application since it is much less active and more resistant toward carbon deposition

* Corresponding author. Tel.: +66 2 8729014; fax: +66 2 8726736.
*E-mail address:* navadol_l@jgsee.kmutt.ac.th (N. Laosiripojana).

0926-3373/$ – see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.apcatb.2005.03.001

compared to Ni [3]. Recently, the successful tests of ceria for the 'dry methane' and 'methane steam reforming' reactions have been reported [1–3].

Due to the high resistance toward carbon formation, ceria should also be a good candidate for use in the dry reforming process. Both the steam and dry reforming reactions have similar thermodynamic characteristics except that the carbon formation in the dry reforming is more severe than in the steam reforming due to the lower H/C ratio of this reaction [9]. The attractive feature of the dry reforming reaction is the utilization of $CO_2$, which is a greenhouse effect gas. In general, the dry reforming reaction (Eq. (1)) is typically accompanied by the simultaneous occurrence of the reverse water–gas shift reaction (RWGS) (Eq. (2)).

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 \Delta H = 247\text{kJ/mol} \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \Delta H = 41.1\text{kJ/mol} \quad (2)$$

The hydrogen to carbon monoxide production ratio from the dry reforming reaction is, therefore, less than 1. Sodesawa et al. [10] studied the dry reforming reaction at a stoichiometric feed ratio over several catalysts. They found that the activities of most catalysts deactivated rapidly due to the carbon deposition. Previously, no researcher has investigated the dry reforming over ceria before.

As described, ceria has a great potential to be used as the reforming catalyst for the indirect internal reforming solid oxide fuel cells (IIR-SOFCs); however, the main weaknesses of this material are its low specific surface area and high deactivation due to the thermal sintering when operated under SOFC stack conditions. It was reported that after exposure in methane steam reforming conditions at 900 °C for 18 h, the reforming reactivity over ceria deactivated 30% and the steady-state methane conversion was less than 10% [3]. The use of high surface area ceria ($CeO_2$ (HSA)) would be a good alternative method to minimize the sintering impact and consequently improve the stability and steady-state activity. Several methods have recently been described for the preparation of $CeO_2$ (HSA) solid solution. Most interest is focused on the preparation via templating pathways [11–13]. Several meso-structured surfactant–oxide composites have been synthesized by this approach. However, a few of these composites showed a regular pore structure after calcination [14–16]. Terribile et al. [17] synthesized $CeO_2$ (HSA) with improved textural, structural and chemical properties for environmental applications by using a surfactant-assisted approach. The materials with good homogeneity and stability especially after thermal treatments were achieved.

In the present work, $CeO_2$ (HSA) was synthesized by the surfactant-assisted approach. The stability and activity toward the dry reforming of $CeO_2$ (HSA) were studied and compared to the conventional low surface area ceria ($CeO_2$ (LSA)), and $Ni/Al_2O_3$. The resistance toward carbon formation and the kinetics of the reactions on $CeO_2$ (HSA) were also determined.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalyst preparations and characterizations

$CeO_2$ (LSA) was prepared by the precipitation of cerium chloride ($CeCl_3 \cdot 7H_2O$) from Aldrich. The starting solution was prepared by mixing 0.1 M of this metal salt solution with 0.4 M of ammonia at a 2:1 volumetric ratio. This solution was stirred by magnetic stirring (100 rpm) for 3 h, then sealed and placed in a thermostatic bath maintained at 90 °C for 3 days. The precipitate was filtered and washed with deionised water and acetone to remove the free surfactant. It was dried overnight in an oven at 110 °C, and then calcined in air at 1000 °C for 6 h.

Following to the work from Terribile et al. [17], $CeO_2$ (HSA) were prepared by adding an aqueous solution of the appropriate cationic surfactant, 0.1 M cetyltrimethylammonium bromide solution from Aldrich, to a 0.1 M cerium chloride. The molar ratio of ([Ce])/[cetyltrimethylammonium bromide] was kept constant at 0.8. The mixture was stirred and then aqueous ammonia was slowly added with vigorous stirring until the pH was 11.5 [17]. The mixture was continually stirred for 3 h, then sealed and placed in the thermostatic bath maintained at 90 °C for 3 days. After that, the mixture was cooled and the resulting precipitate was filtered and washed repeatedly with water and acetone. The filtered powder was then treated under the same procedures as $CeO_2$ (LSA). For comparison, $Ni/Al_2O_3$ (5 wt.% Ni) was also prepared by impregnating $\alpha$-$Al_2O_3$ (from Aldrich) with $NiCl_3$. After stirring, the solution was dried and calcined at 1000 °C for 6 h. The catalyst powder was reduced with 10%$H_2$/Ar at 700 °C for 6 h before use.

BET measurements of $CeO_2$ were carried out before and after calcination at different temperatures in order to determine the decrease in surface area by the thermal sintering. As presented in Table 1, after drying in the oven, surface areas of 105 and 55 $m^2\ g^{-1}$ were observed for $CeO_2$ (HSA) and $CeO_2$ (LSA), respectively and, as expected, the surface area decreased at high calcination temperatures. However, the value for $CeO_2$ (HSA) is still appreciable after calcination at 1000 °C and it is almost three times of that for the general $CeO_2$ (LSA). The homogeneity and morphology of $CeO_2$ (HSA) was also investigated. All samples have a

Table 1
Specific surface area of the catalysts after drying and calcinations at different temperatures

| Catalyst | BET surface area ($m^2\ g^{-1}$) after drying or calcination at (°C) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 100 | 200 | 400 | 600 | 800 | 900 | 1000 |
| $CeO_2$ (LSA)[a] | 55 | 49 | 36 | 21 | 15 | 11 | 8.5 |
| $CeO_2$ (HSA)[b] | 105 | 97 | 69 | 48 | 35 | 29 | 24 |

[a] Conventional low surface area $CeO_2$ prepared by the precipitation method.
[b] Nanocomposite high surface area $CeO_2$ prepared by the surfactant-assisted approach.

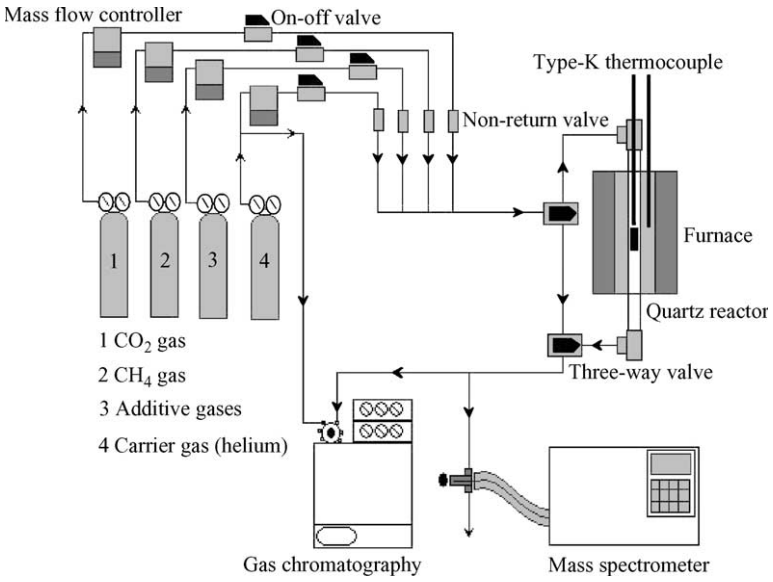



Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up.

similar morphology and exhibit a very narrow particle-size histogram. As expected, samples treated at 1000 °C showed a larger particle size than those treated at lower temperatures. The mean particle size for $CeO_2$ (HSA) after calcination at 1000 °C was 30–100 nm.

### 2.2. Experimental set-up

In order to investigate the dry reforming reaction, an experimental reactor system was constructed as shown in Fig. 1. This system consists of three main sections: feed, reaction, and analysis sections. The main obligation of the feed section is to supply the components of interest including $CH_4$, $CO_2$, $H_2$, and CO to the reaction section, where an 8 mm internal diameter and 40 cm length quartz reactor was mounted vertically inside a furnace. The gas mixture was flowed though this quartz reactor, in which the catalyst was filled inside. A small amount of quartz wool was used to prevent the catalyst from moving. The weight of catalyst loading was 50 mg, while a typical range of total gas flow was 20–200 $cm^3\ min^{-1}$ depending on the desired space velocity. A Type-K thermocouple was placed into the annular space between the reactor and the furnace. This thermocouple was mounted on the tubular reactor in close contact with the catalyst bed to minimize the temperature difference between the catalyst bed and the thermocouple. Another Type-K thermocouple was inserted in the middle of the quartz tube in order to re-check the possible temperature gradient. The record showed that the maximum temperature fluctuation during the reaction was always within ±0.75 °C or less from the temperature specified for the reaction.

After reaction, the gas mixture was transferred via trace-heated lines to the analysis section, which consists of a Porapak Q column Shimadzu 14B gas chromatograph (GC) and a mass spectrometer (MS). The gas chromatography was applied in order to investigate the steady-state condition experiments, whereas the mass spectrometer was used for the transient carbon formation experiments.

In the present work, the outlet of the GC column was directly connected to a thermal conductivity detector (TCD). In order to satisfactorily separate $CH_4$, CO, $CO_2$, and $H_2$, the temperature setting inside the GC column was programmed varying with time. In the first 3 min, the column temperature was constant at 60 °C, it was then increased steadily by the rate of 15 °C per min until 120 °C. Finally, the temperature was decreased to 60 °C. The analytical method applied is an internal standardization in which the peak area is related to the molar concentration through the response factor (RF).

$$\mathrm{RF} = \frac{\text{concentration (ppm)}}{\text{peak area}} \tag{3}$$

Table 2 presents the absolute response factor (RF) for all components concerned in this research. In order to study the formation of carbon species on catalyst surface, the transient exhaust gas from the catalytic reactor was analyzed using the mass spectrometer. Sampling of the exhaust gas was done by a quartz capillary and differential pumping. The calibration of CO and $CO_2$ were performed by injecting a known amount of these calibration gases from a loop, in an injection valve in the bypass line. The response factors were obtained by dividing the number of moles for each component over the respective areas under peaks. This process was

Table 2
Absolute response factors and retention time of each component

| Gas | Response factor (RF) | Retention time (min) |
|---|---|---|
| $H_2$ | 0.35 | 0.70 |
| CO | 0.19 | 1.15 |
| $CH_4$ | 0.09 | 1.59 |
| $CO_2$ | 0.21 | 2.65 |

performed before each experiment to achieve maximum accuracy in the quantitative carbon analysis.

### 2.3. Temperature programmed techniques (TP)

Temperature programmed technique (TP) was applied for studying the resistance toward carbon formation. The temperature programmed oxidation (TPO) was carried out by introducing 10% oxygen in helium with the total flow rate of 100 $cm^3\ min^{-1}$ into the system. The temperature was increased from room temperature to 900 °C at the rate of 10 °C/min. The amount of carbon formations on the surface of catalysts were determined by measuring the CO and $CO_2$ yields from the TPO results and assuming a value of 0.026 $nm^2$ for the area occupied by a carbon atom in a surface monolayer of the basal plane in graphite [18]. In addition to the TPO method, the amount of carbon deposition was confirmed by calculating carbon balance of the system. The amount of carbon deposited on the surface of catalyst would theoretically be equal to the difference between the inlet carbon containing components ($CH_4$ and $CO_2$) and the outlet carbon containing components (CO, $CH_4$, and $CO_2$). The amount of carbon deposited per gram of catalyst is given by the following equation:

$$C_{deposition} = \frac{mole_{carbon(in)} - mole_{carbon(out)}}{m_{catalyst}} \quad (4)$$

## 3. Results

### 3.1. Preliminary test

Preliminary experiments were carried out to find a suitable condition in which internal and external mass transfer effects are not predominant. Considering the effect of external mass transfer, the total gas flow rate was varied between 10 and 200 $cm^3\ min^{-1}$ under a constant residence time of $5 \times 10^{-4}$ g min $cm^{-3}$. As shown in Fig. 2, the

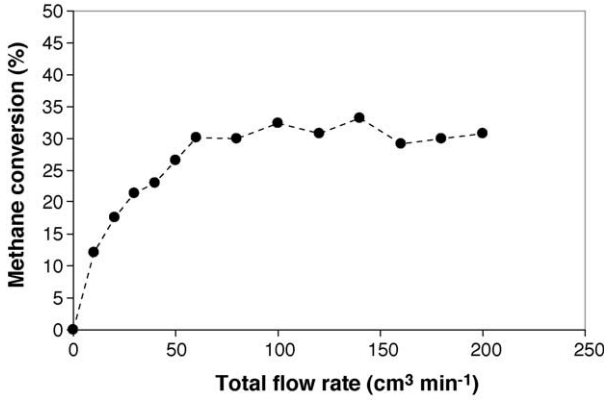



Fig. 2. Effect of the total gas flow rate on the methane conversion from the dry reforming ($CH_4/CO_2$ = 1.0/3.0) at 900 °C with the constant resident time of $5 \times 10^{-4}$ g min $cm^{-3}$.

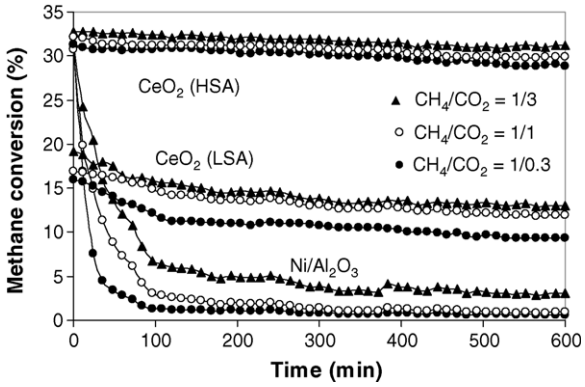



Fig. 3. Dry reforming of methane at 900 °C for different catalysts using different inlet $CH_4/CO_2$ ratios.

reforming rate was found to be independent of the gas velocity when the gas flow rate was higher than 60 $cm^3\ min^{-1}$, indicating the absence of external mass transfer effects at this high velocity.

The reaction on different average sizes of catalysts (up to 500 μm) were carried out in order to confirm that the experiments were performed within the region of intrinsic kinetics. It was observed that the catalysts with the particle size less than 200 μm showed no intraparticle diffusion limitation in the range of conditions studied. Therefore, in the following studies, the total flow rate was kept constant at 100 $cm^3\ min^{-1}$ whereas the catalyst diameters were kept within the above-mentioned range in all experiments.

### 3.2. Stability and activity toward the dry reforming

Synthesized $CeO_2$ (HSA), $CeO_2$ (LSA), and 5% Ni/$Al_2O_3$ were studied in the dry reforming at 900 °C. The feed was $CH_4/CO_2$ in helium with different $CH_4/CO_2$ molar ratios of 1.0/0.3, 1.0/1.0, and 1.0/3.0. The main products from this reaction were $H_2$ and CO with some $H_2O$. The observed $H_2$/CO production ratios were less than 1.0 in all conditions indicating a contribution from the reverse water–gas shift reaction at this operating temperature. The reforming rate was measured as a function of time in order to indicate the stability and the deactivation rate. The variations in the methane conversion with time at 900 °C for the different inlet $CH_4/CO_2$ ratios are shown in Fig. 3.

Significant deactivations were detected for Ni/$Al_2O_3$ catalyst in all conditions especially at high inlet $CH_4/CO_2$ ratio, whereas much lower deactivations were detected for both $CeO_2$ (HSA), and $CeO_2$ (LSA). At steady-state, the dry reforming over $CeO_2$ (HSA) with inlet $CH_4/CO_2$ of 1.0/3.0 showed the best performance in terms of stability, and activity. Catalyst stabilities expressed as deactivation percentages are given in Table 3. It should be noted that, in order to determine whether the observed deactivation is due to the carbon formation, the post-reaction temperature-programmed oxidation (TPO) experiments were carried out. From the TPO results shown in Fig. 4, the huge peaks of

Table 3
Deactivation percentages, specific surface area, and the amount of carbon deposition on the surface of catalysts after exposure in dry reforming conditions (various inlet $CH_4/CO_2$ ratios) at 900 °C for 10 h

| Catalyst | $CH_4/CO_2$ ratio | Deactivation (%) | BET surface ($m^2\ g^{-1}$) | Surface area reduction (%) | C formation[a] (monolayers) |
|---|---|---|---|---|---|
| $CeO_2$ (HSA)[b] | 1.0/3.0 | 4.5 | 23 | 4.2 | ~0 |
| | 1.0/1.0 | 6.9 | 22 | 8.3 | ~0 |
| | 1.0/0.3 | 7.7 | 22 | 8.3 | ~0 |
| $CeO_2$ (LSA)[c] | 1.0/3.0 | 28 | 6.2 | 27 | 0.08 |
| | 1.0/1.0 | 30 | 6.2 | 27 | 0.11 |
| | 1.0/0.3 | 41 | 6.0 | 30 | 0.15 |
| $Ni/Al_2O_3$[d] | 1.0/3.0 | 90 | ~40 | ~0 | 3.9 |
| | 1.0/1.0 | 96 | ~40 | ~0 | 5.2 |
| | 1.0/0.3 | 97 | ~40 | ~0 | 5.8 |

[a] Calculated using CO and $CO_2$ yields from temperature-programmed oxidation (TPO) with 10% oxygen.
[b] High surface area $CeO_2$ prepared by surfactant-assisted approach.
[c] Conventional low surface area $CeO_2$ prepared by precipitation method.
[d] $Ni/Al_2O_3$ prepared by impregnation method with the specific surface area of 40 $m^2\ g^{-1}$ after calcinations.

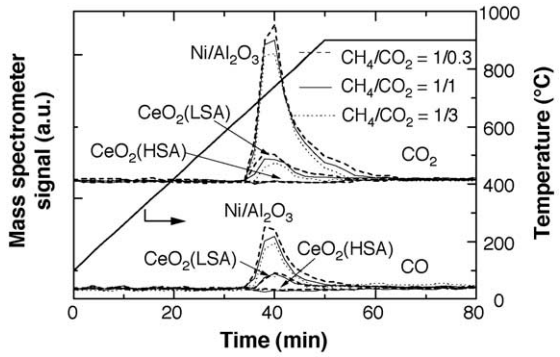



Fig. 4. Temperature programmed oxidation (TPO) over several catalysts after exposure in dry reforming conditions.

carbon dioxide and carbon monoxide were observed for $Ni/Al_2O_3$ at 600 °C, while small peaks of carbon dioxide and carbon monoxide were detected for $CeO_2$ (LSA). No peak of either carbon dioxide or carbon monoxide was detected for $CeO_2$ (HSA) in all conditions. The amount of carbon formations on the surface of $Ni/Al_2O_3$ with different inlet $CH_4/CO_2$ ratios were determined by measuring the CO and $CO_2$ yields from the TPO results (using Microcal Origin Software). Using a value of 0.026 $nm^2$ for the area occupied by a carbon atom in a surface monolayer of the basal plane in graphite [18], the quantities of carbon deposited over $Ni/Al_2O_3$ were observed to be approximately 5.8, 5.2, and 3.9 monolayers, while those over $CeO_2$ (LSA) were 0.15, 0.11, and 0.08 monolayers for the inlet $CH_4/CO_2$ ratios of 1.0/0.3, 1.0/1.0, and 1.0/3.0, respectively. The total amounts of carbon deposited were ensured by calculating the carbon balance of the system. Regarding the calculations, for the inlet $CH_4/CO_2$ ratios of 1.0/0.3, 1.0/1.0, and 1.0/3.0, the moles of carbon deposited per gram of $CeO_2$ (LSA) were 0.19, 0.12, and 0.09 mmol $g^{-1}$. By the same assumption for the area occupied by a carbon atom [18], these values are equal to 0.16, 0.10, and 0.07 monolayers, respectively, which is in good agreement with the values observed from the TPO method described above. The results clearly indicated that the deactivations observed for $Ni/Al_2O_3$ were mainly due to the carbon deposition on the surface of catalyst, and $CeO_2$ presented significantly stronger resistance toward carbon formation compared to $Ni/Al_2O_3$.

The BET measurements were carried out to observe the surface area reduction percentages of all catalysts. As shown in Table 3, it was suggested that the deactivations of ceria are mainly due to the thermal sintering. In addition, the surface area reduction percentage of $CeO_2$ (HSA) is much lower than $CeO_2$ (LSA), indicating its better stability toward the thermal sintering.

### 3.3. Kinetics of the dry reforming on $CeO_2$ (HSA)

The kinetics of the dry reforming over $CeO_2$ (HSA) was studied by varying inlet $CH_4$, and $CO_2$ partial pressures at different operating temperatures. The effects of CO and $H_2$ in feed on the reforming rate over this catalyst were also investigated, as both components are the main products from the dry reforming.

The inlet methane partial pressure was varied from 0.01 to 0.04 atm, while the operating temperature range was 900–1000 °C. The activity of $CeO_2$ (HSA) increased with increasing methane partial pressure as well as the operating temperature as shown in Fig. 5. In the present work, the dry reforming rate was represented in term of the turnover frequencies ($N$), calculated from the below equation [1].

$$N = \frac{rN_A A_{N_2}}{m_c S} \quad (5)$$

It is assumed that all surface sites accessible by nitrogen adsorption (area per molecule $16.2 \times 10^{-20}$ $m^2$ [1,18]) were active. Here, $r$ is the moles of $CH_4$ changing per unit time ($mol_{CH_4}\ min^{-1}$), $N_A$ the Avagadro's number, $A_{N_2}$ the area occupied by an adsorbed nitrogen molecule ($16.2 \times 10^{-20}$ $m^2$), $m_c$ the weight of catalyst used (0.05 g), and $S$ the specific surface area of the catalyst ($m^2\ g^{-1}$).

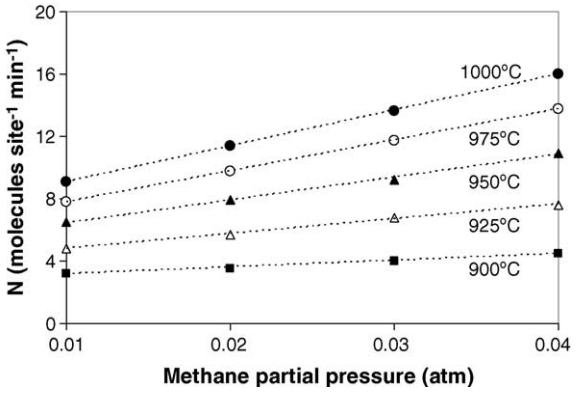



Fig. 5. Effect of methane partial pressure on the turnover frequencies ($N$) for $CeO_2$ (HSA) at different temperatures (inlet $CO_2$ = 0.05 atm).

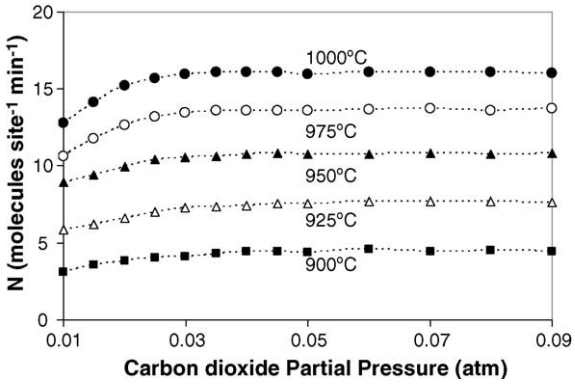



Fig. 6. Effect of carbon dioxide partial pressure on the turnover frequencies ($N$) for $CeO_2$ (HSA) at different temperatures (inlet $CH_4$ of 0.04 atm).

The reaction order in methane ($n$) for this catalyst was observed to be between 0.50 and 0.55, and seemed to be essentially independent of the operating temperature and carbon dioxide partial pressure for the range of conditions studied. These values $n$ were obtained experimentally by plotting ln($N$) versus ln $P_{CH_4}$. The reaction orders in other components ($CO_2$, $H_2$, and CO) were achieved using the same approach by varying the inlet partial pressure of the component of interest while keeping other inlet component partial pressures constant.

The $H_2$/CO ratio in the products increased with increasing inlet $CH_4/CO_2$ ratio, whereas it strongly decreased with increasing temperature, as presented in Table 4.

Several inlet carbon dioxide partial pressures, from 0.01 to 0.09 atm, were then introduced to the feed with constant methane partial pressure in order to investigate the influence of $CO_2$ on the dry reforming rate. Carbon dioxide presented slight positive effect on the dry reforming rate at high inlet $CH_4/CO_2$ ratios as shown in Fig. 6. The experiments yielded non-linear positive carbon dioxide trend. When the inlet carbon dioxide partial pressure was greater than 0.03 atm, the carbon dioxide influence on the dry reforming rate became less pronounced. At high inlet $CH_4/CO_2$ ratios, the reaction order in carbon dioxide for this catalyst was observed to be a small positive value between 0.08 and 0.12, and seemed to be independent of the inlet methane partial pressure and the operating temperature for the range of conditions studied. The proportion of $H_2$/CO in the products reduced from 0.94 to 0.89 as the $CH_4/CO_2$ ratio was decreased from 3.0/1.0 to 3.0/5.0 (Table 4). This is as expected from an increasing contribution from the RWGS reaction.

Table 4
Effect of inlet compositions on $H_2$/CO ratio from the dry reforming over $CeO_2$ (HSA) at different temperatures

| Temperature (°C) | Inlet compositions (atm) | $H_2$/CO production ratio from the dry reforming over $CeO_2$ (HSA) |
|---|---|---|
| 900 | 0.03 $CH_4$/0.03 $CO_2$ | 0.93 |
| 925 | 0.03 $CH_4$/0.03 $CO_2$ | 0.90 |
| 950 | 0.03 $CH_4$/0.03 $CO_2$ | 0.88 |
| 975 | 0.03 $CH_4$/0.03 $CO_2$ | 0.85 |
| 1000 | 0.03 $CH_4$/0.03 $CO_2$ | 0.81 |
| 900 | 0.01 $CH_4$/0.03 $CO_2$ | 0.90 |
| | 0.02 $CH_4$/0.03 $CO_2$ | 0.91 |
| | 0.03 $CH_4$/0.03 $CO_2$ | 0.93 |
| | 0.04 $CH_4$/0.03 $CO_2$ | 0.95 |
| | 0.05 $CH_4$/0.03 $CO_2$ | 0.96 |
| 900 | 0.03 $CH_4$/0.01 $CO_2$ | 0.94 |
| | 0.03 $CH_4$/0.02 $CO_2$ | 0.93 |
| | 0.03 $CH_4$/0.03 $CO_2$ | 0.93 |
| | 0.03 $CH_4$/0.04 $CO_2$ | 0.91 |
| | 0.03 $CH_4$/0.05 $CO_2$ | 0.89 |

The dry reforming in the presences of carbon monoxide and hydrogen were then investigated by adding either carbon monoxide or hydrogen to the feed gas at several operating temperatures. The results show that the reforming rates are also dependent on both carbon monoxide and hydrogen concentrations. Unlike $CH_4$ and $CO_2$, both components inhibited the dry reforming rate over $CeO_2$ as shown in Figs. 7 and 8. The reaction order in carbon monoxide was in the range of −0.15 to −0.10, while the reaction order in hydrogen was between −0.34 to −0.28 in the range of

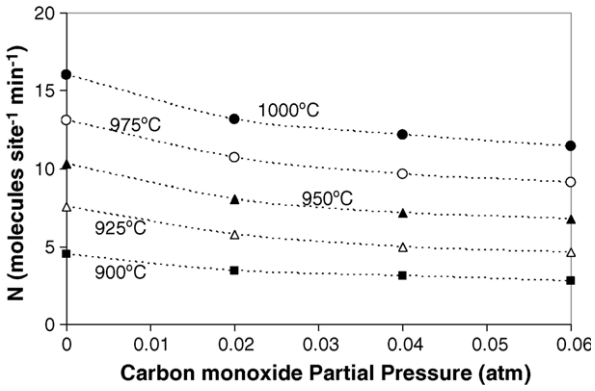



Fig. 7. Effect of carbon monoxide partial pressure on the turnover frequencies ($N$) for $CeO_2$ (HSA) at different temperatures (inlet $CH_4$ of 0.04 atm).

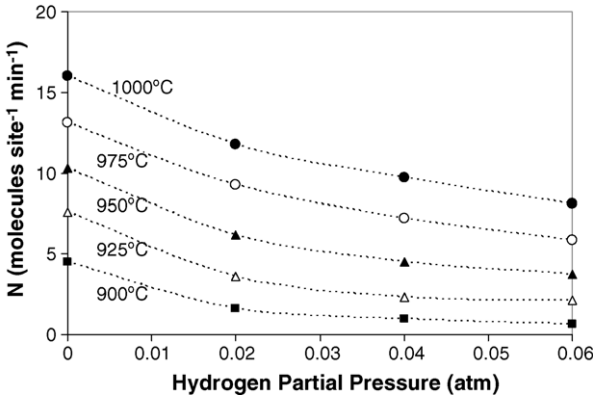



Fig. 8. Effect of hydrogen partial pressure the turnover frequencies ($N$) for $CeO_2$ (HSA) at different temperatures (inlet $CH_4$ of 0.04 atm).

conditions studied. These negative impacts are due to the inhibition of redox property on ceria surface, which will be discussed in the next section. Table 5 presents the summary of observed reaction orders in each component ($CH_4$, $CO_2$, CO, and $H_2$) for $CeO_2$ (HSA) at different inlet conditions.

According to the influences of $CH_4$, $CO_2$, CO, and $H_2$ as described above, the experimental data can be fitted well to a simple rate Eq. (6), which captures the essential features and could also easily be used in the simulation of indirect internal reforming over $CeO_2$ (HSA) in SOFCs.

$$-r_{CH_4} = \frac{k(T)(P_{CH_4})^n}{1 + K_1 \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} + K_2(P_{H_2})^m} \quad k(T) = A\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

$$\text{and} \quad K_i(T) = B_i \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) \tag{6}$$

where $P_i$ is the partial pressure of chemical component $i$, and $K_1$ and $K_2$ are adsorption parameters, obtained from Van't Hoff equation. The positive effect of methane on the dry reforming rate was a consequence of the presence of the $k(T)(P_{CH_4})^n$ term, whereas both positive and negative effects of carbon dioxide and carbon monoxide were a consequence of the $K_1(T)P_{CO}/P_{CO_2}$ term in the denominator. According to the fitting, when $n$ and $m$ were taken as 0.5, a good fit to the data was observed in the range of conditions studied. The value of $k(T)$ increased from 23.98 molecules site$^{-1}$ min$^{-1}$ atm$^{-0.5}$ at 900 °C to 83.76 molecules site$^{-1}$ min$^{-1}$ atm$^{-0.5}$ at 1000 °C, while $K_1(T)$ and $K_2(T)$, also temperature dependent parameters, were in the range of 0.35–0.50 and 8.5–15.2 atm$^{-0.5}$, respectively. The parameters of the rate expression can be summarized in Table 6. It should be noted that the activation energy for this reaction, which were achieved by the Arrhenius plots as shown in Fig. 9, was approximately 154 kJ/mol.

## 4. Discussion

It has been widely reported that the gas–solid reaction between ceria and $CH_4$ can generate CO and $H_2$ at high temperature [19,20]. In addition, the reduced state, $CeO_{2-n}$, can react with $CO_2$ to produce CO [21]. Therefore, the dry reforming of methane over $CeO_2$ can be presented as follows:

$$CeO_2 + nCH_4 \rightarrow CeO_{2-n} + nCO + 2nH_2 \tag{7}$$

$$CeO_{2-n} + nCO_2 = CeO_2 + nCO \tag{8}$$

$$CeO_2 + nH_2 = CeO_{2-n} + nH_2O \tag{9}$$

The positive effect of $CH_4$ and $CO_2$ on the dry reforming reactivity is due to the forward of Eqs. (7) and (8), respectively, while the reverse of Eq. (8) results in the negative effect of CO. Hydrogen presented negative effect on the dry

Table 5
Reaction orders for the components of interest ($CH_4$, $CO_2$, CO, and $H_2$) from the dry reforming over $CeO_2$ (HSA) at different operating conditions

| Components of interest | Temperature (°C) | Other inlet compositions (atm) | | | | Reaction order for components of interest |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $CH_4$ | $CO_2$ | $H_2$ | CO | |
| $CH_4$ (0.01–0.04 atm) | 900–1000 | | 0.05 | 0 | 0 | 0.52 ± 0.02 |
| | 900 | | 0.10 | 0 | 0 | 0.50 |
| | 900 | | 0.15 | 0 | 0 | 0.51 |
| | 900–950 | | 0.05 | 0.02 | 0 | 0.54 ± 0.01 |
| | 900–950 | | 0.05 | 0 | 0.02 | 0.53 ± 0.02 |
| $CO_2$ (0.01–0.09 atm) | 900–1000 | 0.04 | | 0 | 0 | 0.10 ± 0.02 |
| | 900 | 0.02 | | 0 | 0 | 0.10 |
| | 900 | 0.07 | | 0 | 0 | 0.08 |
| | 900–925 | 0.04 | | 0.02 | 0 | 0.10 ± 0.02 |
| | 900–950 | 0.04 | | 0 | 0.02 | 0.11 ± 0.01 |
| $H_2$ (0.02–0.06 atm) | 900–1000 | 0.04 | 0.05 | | 0 | −0.31 ± 0.03 |
| | 900 | 0.04 | 0.10 | | 0 | −0.28 |
| | 900 | 0.02 | 0.05 | | 0 | −0.34 |
| | 900 | 0.04 | 0.05 | | 0.02 | −0.30 |
| CO (0.02–0.06 atm) | 900–1000 | 0.04 | 0.05 | 0 | | −0.11 ± 0.01 |
| | 900 | 0.04 | 0.10 | 0 | | −0.12 |
| | 900 | 0.02 | 0.05 | 0 | | −0.15 |
| | 900 | 0.04 | 0.05 | 0.02 | | −0.10 |

Table 6
Summary of Pre-exponential factors for Arrhenius and Van't Hoff equations for dry reforming over $CeO_2$ (HSA)

| A (molecules site$^{-1}$ min$^{-1}$ atm$^{-0.5}$) | $E$ (kJ mol$^{-1}$) | $B_1$ | $\Delta H_1$ (kJ mol$^{-1}$) | $B_2$ (atm$^{-0.5}$) | $\Delta H_2$ (kJ mol$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| $1.9 \times 10^8$ | 154 | $5.3 \times 10^{-3}$ | −44.28 | $9.29 \times 10^{-3}$ | −72.15 |

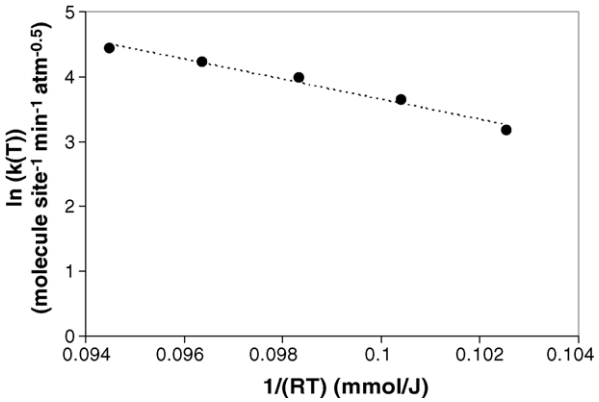



Fig. 9. The Arrhenius-type plot for dry reforming reaction over $CeO_2$ (HSA).

reforming, as this component reduced $Ce^{4+}$ to $Ce^{3+}$ via Eq. (9) and, consequently, results in the inhibition of methane conversion via Eq. (7). It should be noted that the inhibitory effect of hydrogen is the main disadvantage of using $CeO_2$ industrially, therefore, the removal of hydrogen during the reforming process might be required.

In the present work, the observed activation energy for the dry reforming over $CeO_2$ (HSA) is 154 kJ mol$^{-1}$. This value is in the same range as the activation energies previously observed for the methane steam reforming over $CeO_2$ (HSA) [4], $CeO_2$ (LSA) [3], and Gd–$CeO_2$ (LSA) [1]. Aguiar et al. [22] reported the methane steam reforming rate equation over conventional $CeO_2$ (LSA) in the form of $-r_{CH_4} = k(T)P_{CH_4}^{0.5}/(1 + K_H P_{H_2}^{0.5})$. The activation energy obtained by the Arrhenius plots of $k(T)$ was 133 kJ mol$^{-1}$. Laosiripojana and Chadwick [4] studied the methane steam reforming over $CeO_2$ (HSA) and presented the well-fitting of their experimental data to this form of rate equation. Their corresponding activation energy was 150 kJ mol$^{-1}$. Ramirez-Cabrera et al. [1] studied the methane steam reforming reaction over Gd–$CeO_2$ and compared the results with the dry methane reaction over the same catalyst. They reported that the observed activation energies from both reactions are in the same range of 153–165 kJ mol$^{-1}$. In addition, in the excess of inlet $CO_2$, the observed methane conversion for the dry reforming of 5% methane at 900 °C in the present work is approximately equal to that for the steam reforming of 5% methane [4]. These observations indicate that the rate-controlling step for the steam and dry reforming reactions for $CeO_2$ is similar. Hence, the methane steam reforming reaction mechanism for $CeO_2$ as proposed by Ramirez-Cabrera et al. [1] should also be applied to explain the dry reforming of methane over this material. The dry reforming mechanism for $CeO_2$ involves the reaction between methane, or an intermediate surface hydrocarbon species, with the lattice oxygen ($O_x$) at $CeO_2$ surface, as illustrated schematically below.

$$CH_4 + 2S_{Ce} = CH_3{-}S_{Ce} + H{-}S_{Ce} \quad (10)$$

$$CH_3{-}S_{Ce} + S_{Ce} = CH_2{-}S_{Ce} + H{-}S_{Ce} \quad (11)$$

$$CH_2{-}S_{Ce} + S_{Ce} = CH{-}S_{Ce} + H{-}S_{Ce} \quad (12)$$

$$CH{-}S_{Ce} + S_{Ce} = C{-}S_{Ce} + H{-}S_{Ce} \quad (13)$$

$$C{-}S_{Ce} + O_x = CO + O_{x-1} + S_{Ce} \quad (14)$$

$$CO_2 + O_{x-1} = O_x + CO \quad (15)$$

$$H_2 + O_x = O_{x-1} + H_2O \quad (16)$$

$$2H{-}S_{Ce} = H_2 + 2S_{Ce} \quad (17)$$

There are two possibilities for this scheme depending on what is assumed for the catalyst surface site, $S_{Ce}$. It can be a unique site, or can also be considered to be the same site as the catalyst oxidised site ($O_x$) [3]. During the dry reforming, methane is adsorbed on either a unique site, $S_{Ce}$, or the catalyst oxidized site, $O_x$, whereas $CO_2$ is always reacted with the catalyst reduced site, $O_{x-1}$. The steady-state reforming rate is mainly due to the continuous supply of the oxygen source by $CO_2$. It should be noted that the measured value of the oxygen diffusion coefficient for ceria is high and the reaction rate is controlled by a surface reaction and not by diffusion of oxygen from the bulk of the solid particles to ceria surfaces [23]. The stronger linear dependence of the reforming rate on methane partial pressure, and the weaker positive of $CO_2$ provide the evidence that the controlling step is the reaction of methane with the $CeO_2$ surface, and that oxygen is replenished by a significantly rapid surface reaction of the reduced state $CeO_2$ with $CO_2$.

The high resistance toward carbon deposition for ceria, which has been widely reported by several researchers [1–5,24], is mainly due to the high oxygen storage capacity (OSC) of this material. As described, carbon formation is one major problem for the dry reforming of methane. We also observed high amount of carbon formation on the surface of $Ni/Al_2O_3$ after exposure in a dry reforming condition. Regarding the possible carbon formation during the reforming processes, the following reactions are theoretically the most probable reactions that could lead to carbon formation:

$$2CO = CO_2 + C \quad (18)$$

$$CH_4 = 2H_2 + C \quad (19)$$

$$CO + H_2 = H_2O + C \quad (20)$$

$$CO_2 + 2H_2 = 2H_2O + C \quad (21)$$

At low temperature, reactions (20) and (21) are favorable, while reaction (18) is thermodynamically unflavored [25]. The Boudard reaction (Eq. (18)) and the decomposition of methane (Eq. (19)) are the major pathways for carbon formation at such a high temperature as they show the largest change in Gibbs energy [26]. According to the range of temperature in this study, carbon formation would be formed via the decomposition of methane and Boudard reactions especially at high inlet $CH_4/CO_2$ ratio (1.0/0.3 and 1.0/1.0). By applying $CeO_2$, both reactions (Eqs. (20) and (21)) could be inhibited by the redox reactions between methane and carbon monoxide (produced during the dry reforming process) with the lattice oxygen ($O_x$) at $CeO_2$ surface (Eqs. (22) and (23)) forming hydrogen and carbon dioxide, which is thermodynamically unflavored to form carbon species in this range of conditions. Therefore, significant lower amount of carbon deposition were observed for ceria even at low inlet carbon dioxide concentration.

$$CH_4 + O_x \rightarrow CO + H_2 + O_{x-1} \quad (22)$$

$$CO + O_x = CO_2 + O_{x-1} \quad (23)$$

Although $CeO_2$ (LSA) also provides high resistance toward carbon formation, the major weaknesses of $CeO_2$ (LSA) are its nature low specific surface area and also high size reduction due to the thermal sintering impact, resulting in its low redox property and consequently low reforming reactivity. In the present work, the specific surface area of $CeO_2$ (HSA) after calcination at 1000 °C was almost three times higher than the conventional one. Moreover, the size reduction percentage for $CeO_2$ (HSA) was significantly lower. These enhancements were also reported by Terrible et al. [17], who prepared Ce–$ZrO_2$ by the same procedure. They reported that the achievement of high surface area material by the surfactant-assisted procedure is mainly due to the interaction of hydrous oxide with cationic surfactants under basic conditions during the preparation [17]. At high pH value, conducting the precipitation of hydrous oxide in the presence of cationic surfactant allows the cation exchange process between $H^+$ and the surfactant, resulting in a developed pore structure with an increase in surface area [17]. Regarding the thermal stability at high temperature, Terrible et al. [17] explained that the incorporation of surfactants during preparation could reduce the interfacial energy and eventually decrease the surface tension of water contained in the pores. This could reduce the shrinkage and collapse of the catalyst during heating up, which consequently help the catalyst maintaining high surface area after calcination [17].

Our previous work on Ni/$CeO_2$ (HSA) and Ni/Ce–$ZrO_2$ (HSA) [24] for the steam reforming of methane also indicated the same improvement as described above. We previously studied the resistance of metal catalyst on ceria-based supports toward the carbon formation. Under methane steam reforming conditions with the $H_2O/CH_4$ ratio of 3.0, Ni/$CeO_2$ (HSA) exhibited high steady-state steam reforming activity and no carbon species was detected on the surface [24]. However, at steam to methane ratios less than 1, significant carbon deposition was formed. Thus, the use of Ni always increases the risk of carbon deposition even when $CeO_2$ (HSA) was applied as the support.

## 5. Conclusions

$CeO_2$ is a good candidate catalyst for the dry reforming of methane due to its extreme resistance toward the deactivation from carbon formation. The use of high surface area $CeO_2$ ($CeO_2$ (HSA)) significantly reduces the degree of deactivation by thermal sintering compared to general low surface area $CeO_2$.

The dry reforming rate over $CeO_2$ (HSA) is proportional to the methane partial pressure and the operating temperature. Carbon dioxide presents slight positive impact on the methane conversion, whereas carbon monoxide inhibits the reforming rate. Addition of hydrogen was found to have a significant inhibitory effect on the conversion of methane. This inhibitory effect is the main disadvantage of using $CeO_2$ as the dry reforming catalyst, and the removal of hydrogen during the reforming process might be required.

The activation energies and reforming rates at the same methane concentration for the dry reforming are equal to those for the steam reforming. These results suggest the similar reaction mechanisms for both the steam reforming and the dry reforming over $CeO_2$ in which the reforming rate is governed by the slow reaction of adsorbed methane, or surface hydrocarbon species, with oxygen in $CeO_2$, and a rapid gas–solid reaction between $CO_2$ and $CeO_2$ to replenish the oxygen.

## Acknowledgement

The financial support from The Thailand Research Fund (TRF) throughout this project is gratefully acknowledged. The first author like to acknowledge Professor David Chadwick from Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College London for his valuable suggestion.

## References

[1] E. Ramírez-Cabrera, A. Atkinson, D. Chadwick, Appl. Catal. B 47 (2004) 127–131.
[2] E. Ramírez-Cabrera, N. Laosiripojana, A. Atkinson, D. Chadwick, Catal. Today 78 (2003) 433–438.
[3] N. Laosiripojana 2003, Reaction engineering of indirect internal steam reforming of methane for application in solid oxide fuel cells. Ph.D. Thesis, University of London, England.

[4] N. Laosiripojana, D. Chadwick, Catalytic methane steam reforming of high surface area $CeO_2$, International Hydrogen Energy Congress & Exhibition 2005, in press.
[5] P. Aguiar, E. Ramírez-Cabrera, N. Laosiripojana, A. Atkinson, L.S. Kershenbaum, D. Chadwick, Stud. Surf. Sci. Catal. 145 (2003) 387.
[6] P. Aguiar, N. Lapena-Rey, D. Chadwick, L. Kershenbaum, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 652.
[7] P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 1665.
[8] J.R. Rostrup-Nielsen, L.J. Christiansen, Appl. Catal. A 126 (2) (1995) 381–390.
[9] J.H. Edwards, A.M. Maitra, Fuel Process. Technol. 42 (1995) 269.
[10] T. Sodesawa, A. Dobashi, F. Nozaki, React. Kinet. Catal. Lett. 12 (1979) 107.
[11] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 359 (1992) 710.
[12] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, B. Schüth, G.D. Stucky, Nature 368 (1994) 317.
[13] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Science 267 (1995) 865.
[14] U. Ciesla, S. Schacht, G.D. Stucky, K.K. Unger, F. Schüth, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 541.
[15] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 35 (1996) 426.
[16] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, B. Schüth, G.D. Stucky, Chem. Mater. 6 (1994) 1176.
[17] D. Terribile, A. Trovarelli, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, Catal. Today 43 (1998) 79–88.
[18] E. Ramirez, A. Atkinson, D. Chadwick, Appl. Catal. B 36 (2002) 193–206.
[19] K. Otsuka, T. Ushiyama, I. Yamanaka, Chem. Lett. (1993) 1517.
[20] K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa, J. Catal. 79 (1983) 493.
[21] K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa, Inorganica Chim. Acta 109 (1985) 193.
[22] P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 87–97.
[23] B.C.H. Steele, J.M. Floyd, Proc. Br. Ceram. Soc. 19 (1971) 55.
[24] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, Catalytic steam reforming of methane over Ni on high surface area $CeO_2$ and Ce–$ZrO_2$ supports, PSU-UNS International Conference on Engineering and Environment (ICEE) 2005, in press.
[25] Y. Lwin, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, Z. Yaakob, Int. J. Hydrogen Energy 25 (1) (2000) 47–53.
[26] J.N. Amor, Appl. Catal. A 176 (1999) 159–176.

N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat

"Methane steam reforming over Ni/Ce-$ZrO_2$ catalyst: Influences of Ce-$ZrO_2$ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics"

Applied Catalysis A: General, 290 (2005) 200-211

(IF-2004 = 2.31)

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Applied Catalysis A: General 290 (2005) 200–211
APPLIED CATALYSIS A: GENERAL
www.elsevier.com/locate/apcata

# Methane steam reforming over Ni/Ce–$ZrO_2$ catalyst: Influences of Ce–$ZrO_2$ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics

N. Laosiripojana [a,*], S. Assabumrungrat [b]

[a] *The Joint Graduate School of Energy and Environment, King Mongkut's University of Technology Thonburi, 91 Prachauthit Road, Bangmod, Tungkru, Bangkok 10140, Thailand*
[b] *Center of Excellence on Catalysis and Catalytic Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

Received 21 December 2004; received in revised form 17 May 2005; accepted 25 May 2005
Available online 6 July 2005

**Abstract**

Ni/Ce–$ZrO_2$ showed good methane steam reforming performance in term of stability toward the deactivation by carbon deposition. It was first observed that the catalyst with Ce/Zr ratio of 3/1 showed the best activity among Ni/Ce–$ZrO_2$ samples with the Ce/Zr ratios of 1/0, 1/1, 1/3, and 3/1. Temperature-programmed oxidation (TPO) experiments indicated the excellent resistance toward carbon formation for this catalyst, compared to conventional Ni/$Al_2O_3$; the requirement of inlet $H_2O/CH_4$ to operate without the formation of carbon species is much lower. These benefits are related to the high oxygen storage capacity (OSC) of Ce–$ZrO_2$. During the steam reforming process, in addition to the reactions on Ni surface (*), the redox reactions between the gaseous components present in the system and the lattice oxygen ($O_x$) on Ce–$ZrO_2$ surface also take place. Among these reactions, the redox reactions between the high carbon formation potential compounds ($CH_4$, $CH_x$-*$n$ and CO) and the lattice oxygen ($O_x$) can prevent the formation of carbon species from the methane decomposition and Boudard reactions, even at low inlet $H_2O/CH_4$ ratio (1.0/1.0).

Regarding the intrinsic kinetic studies in the present work, the reaction order in methane over Ni/Ce–$ZrO_2$ was observed to be approximately 1.0 in all conditions. The dependence of steam on the rate was non-monotonic, whereas addition of oxygen as an autothermal reforming promoted the rate but reduced CO and $H_2$ production selectivities. The addition of a small amount of hydrogen increased the conversion of methane, however, this positive effect became less pronounced and the methane conversion was eventually inhibited when high hydrogen concentration was added. Ni/Ce–$ZrO_2$ showed significantly stronger negative impact of hydrogen than Ni/$Al_2O_3$. The redox mechanism on ceria proposed by Otsuka et al. [K. Otsuka, T. Ushiyama, I. Yamanaka, Chem. Lett. (1993) 1517; K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa, J. Catal. 79 (1983) 493; K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa, Inorg. Chim. Acta 109 (1985) 193] can explain this high inhibition.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The methane steam reforming is a widely practiced technology for production of hydrogen or synthesis gas for later utilization in fuel cells. Three main reactions are always carried out as presented in the following equations:

$$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2 \quad (1)$$

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (2)$$

$$CH_4 + 2H_2O \Leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \quad (3)$$

Both water–gas shift reaction (Eq. (2)) and reverse methanation (Eq. (3)) are associated with the steam reforming over a catalyst at elevated temperatures. The reverse methanation (Eq. (3)) is thermodynamically linearly dependent on methane steam reforming and water–gas shift reaction, but it is kinetically independent [4–8]. Due to the

* Corresponding author. Tel.: +662 8729014; fax: +662 8726736.
*E-mail address:* navadol_1@jgsee.kmutt.ac.th (N. Laosiripojana).

0926-860X/$ – see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.apcata.2005.05.026

overall high endothermic nature of the reactions, they are carried out at high temperature (700–900 °C). In recent years, many researchers have also investigated the addition of oxygen together with methane and steam in a single process, calling an autothermal reforming. This reaction is an economical process, in which the steam reforming of methane (1) is combined with the partial oxidation of methane, as presented in the following equation:

$$CH_4 + (1/2)\,O_2 \Leftrightarrow CO + 2H_2 \quad (4)$$

By this combination, exothermic heat from the partial oxidation can directly supply the energy required for the endothermic steam reforming reaction. Therefore, it is considered to be thermally self-sustaining and consequently more attractive than the steam reforming. However, the main disadvantage of this reaction is the lower production of synthesis gas ($H_2$ and CO) from this reaction compared to the steam reforming. Currently, the commercial process for the production of hydrogen and synthesis gas is still based on the steam reforming reaction using nickel catalyst on supports such as $Al_2O_3$, MgO, $MgAl_2O_4$ or their mixtures. Worldwide efforts are in progress to develop a novel catalyst with higher activity and stability for the reforming reactions. Various precious metals such as Pt, Rh and Ru have been reported to be active for the reforming reactions and resistant to the carbon formation [9,10]. However, the current prices of these metals are very high for commercial uses, and the availability of some precious metals such as ruthenium was too low to have a major impact on the total reforming catalyst market [11].

Selection of a support material is another important issue as there was some evidence that metal catalysts are not very active for the steam reforming when supported on inert oxides [12]. Various supports have been investigated, for example, α-$Al_2O_3$ [13], γ-$Al_2O_3$ and γ-$Al_2O_3$ with alkali metal oxide and rare earth metal oxide [14], $CaAl_2O_4$ [15] and Ce–$ZrO_2$ [16]. A promising catalyst system for the reforming reactions appeared to be a metal on Ce–$ZrO_2$ support, where the metal can be Ni, Pt or Pd [17–25]. Ni/Ce–$ZrO_2$ has been successfully applied to the partial oxidation and the autothermal reforming of methane [26]. It is well established that ceria and metal oxide (e.g. Gd, Nb, and Zr) doped cerias provide high oxygen storage capacity, which is beneficial in oxidation processes [27]. Moreover, it has been reported that the gas–solid reaction between $CeO_2$ and $CH_4$ produces synthesis gas with a $H_2$/CO ratio of two, while the reduced ceria, $CeO_{2-n}$, can react with $CO_2$ and $H_2O$ to produce CO and $H_2$, respectively, according to the following reactions [1–3]:

$$CeO_2 + nCH_4 \rightarrow CeO_{2-n} + nCO + 2nH_2 \quad (5)$$

$$CeO_{2-n} + CO_2 \Leftrightarrow CeO_2 + CO \quad (6)$$

$$CeO_{2-n} + H_2O \Leftrightarrow CeO_2 + H_2 \quad (7)$$

The addition of zirconium oxide ($ZrO_2$) to cerium oxide ($CeO_2$) has been reported to improve the oxygen storage capacity, redox property, thermal stability and catalytic activity [28–37]. This high oxygen storage capacity was associated with enhanced reducibility of cerium(IV) in Ce–$ZrO_2$, which is a consequence of the high $O^{2-}$ mobility inside the fluorite lattice. One possible reason for the increasing mobility might be related to the lattice strain, which is generated by the introduction of a smaller isovalent Zr cation into the $CeO_2$ lattice ($Zr^{4+}$ has a crystal ionic radius of 0.84 Å, which is smaller than 0.97 Å for $Ce^{4+}$ in the same co-ordination enviroment) [38]. Due to the high thermal stability of this material, Ce–$ZrO_2$ would be a good candidate to be used as the catalyst support for high temperature steam reforming reactions.

Apart from the efforts devoted to catalyst selection, a number of works have been focused on the kinetic study of methane steam reforming. There is a general agreement that the reaction order in methane is always 1.0. However, there is less agreement with the other kinetic parameters, such as dependence on $H_2O$, and $H_2$. This could be due to the use of different catalysts and experimental conditions. Moreover, the impact of diffusion limitation could affect the experimental results also. In a study at conditions similar to SOFC, Dicks et al. [39] observed that the product partial pressures from the methane steam reforming on Ni/$ZrO_2$ could significantly affect the reforming rate, in particular that of hydrogen. The first order reaction in methane was obtained, while a positive effect of hydrogen partial pressure and a negative effect of steam partial pressure on the rate of reforming were observed. The researchers also indicated that hydrogen must be added as the feed gas together with methane and steam, because the steam reforming rate in pure methane/steam gas mixture was low. Xu and Froment [4–6] presented a rate model for the methane steam reforming together with the water–gas shift reaction over Ni/$MgAl_2O_4$ catalyst and also derived intrinsic rate equations. They reported the non-monotonic dependence of steam on the rate of reforming due to the competition of the catalyst active sites. A similar result was observed by Elnashaie et al. [7,8]. Xu and Froment [4–6] also presented the inhibitory effect of hydrogen on the methane steam reforming rate due to the promotion of the reverse reactions of Eqs. (1)–(3).

In the present work, we aimed to study the intrinsic reaction kinetics of an alternative reforming catalyst, which provides high methane steam reforming activity and high resistance toward carbon formation. According to the economical point of view, Ni was selected as a catalyst rather than other precious metals such as Pt, Rh and Ru although Ni is more sensitive to carbon formation. Ni/Ce–$ZrO_2$ catalysts with different ratios of Ce/Zr were first investigated to determine a suitable ratio. The intrinsic reaction kinetics for the selected catalyst were then studied by varying inlet $CH_4$, and $H_2O$ concentrations, and by adding $H_2$, and $O_2$ in order to evaluate the possible use of Ni/Ce–$ZrO_2$ industrially.

## 2. Experimental

### 2.1. Catalyst preparations and characterizations

$Ce_{1-x}Zr_xO_2$ supports with different Ce/Zr molar ratios were prepared by co-precipitation of cerium nitrate ($Ce(NO_3)_3{\cdot}H_2O$), and zirconium oxychloride ($ZrOCl_2{\cdot}H_2O$) $H_2O$) (from Aldrich). The starting solution was prepared by mixing 0.1 M of metal salt solution with 0.4 M of urea at a 2/1 volumetric ratio. The ratio between each metal salt was altered to achieve nominal Ce/Zr molar ratios: $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, where $x = 0.25$, 0.50, and 0.75, respectively. This solution was stirred by magnetic stirring (100 rpm) for 3 h, and the precipitate was filtered and washed with deionised water and ethanol to prevent an agglomeration of the particles. It was dried overnight in an oven at 110 °C, and then calcined in air at 1000 °C for 6 h.

Ni/Ce–$ZrO_2$ was prepared by impregnating Ce–$ZrO_2$ with a $Ni(NO_3)_2$ solution (from Aldrich). The catalyst was reduced with 10%$H_2$/Ar for 6 h before use. For comparison, Ni/$Al_2O_3$ and Ni/$CeO_2$ (5 wt.% Ni) were also prepared by impregnating $\alpha$-$Al_2O_3$ (from Aldrich) and $CeO_2$ with $Ni(NO_3)_2$. After reduction, the catalysts were characterized by several physicochemical methods. The weight content of Ni in Ni/$Al_2O_3$, Ni/Ce–$ZrO_2$ (with different Ce/Zr ratio), and Ni/$CeO_2$ were determined by X-ray fluorescence (XRF) analysis. The reducibility and dispersion percentages of nickel were measured from temperature-programmed reduction (TPR) with 5% $H_2$ in Ar and temperature-programmed desorption (TPD), respectively. The catalyst specific surface areas were obtained from BET measurement. All physicochemical properties of the synthesized catalysts are presented in Table 1.

### 2.2. Apparatus and procedures

In order to investigate the methane steam reforming and its associated reactions, we constructed an experimental reactor system as shown in Fig. 1. The feed gases including the components of interest such as $CH_4$, $H_2O$, $H_2$, or $O_2$ were introduced to the reaction section, in which an 8 mm internal diameter and 40 cm length quartz reactor was mounted vertically inside a furnace. The catalyst was loaded in the quartz reactor, which was packed with a small amount of quartz wool to prevent the catalyst from moving. The weight of catalyst loading was 50 mg, while a typical range of total gas flow was 20–200 $cm^3\ min^{-1}$ depending on the desired space velocity. A type-K thermocouple was placed into the annular space between the reactor and the furnace. This thermocouple was mounted on the tubular reactor in close contact with the catalyst bed to minimize the temperature difference between the catalyst bed and the thermocouple. Another type-K thermocouple was inserted in the middle of the quartz tube in order to re-check the possible temperature gradient, especially when $O_2$ was added along with $CH_4$ and $H_2O$ as the autothermal reforming. The record showed that the maximum temperature fluctuation during the reaction was always $\pm 0.75$ °C or less from the temperature specified for the reaction.

After the reactions, the exit gas mixture was transferred via trace-heated lines to the analysis section, which consists of a Porapak Q column Shimadzu 14B gas chromatograph (GC) and a mass spectrometer (MS). The gas chromatography was applied in order to investigate the steady state condition experiments, whereas the mass spectrometer in which the sampling of the exit gas was done by a quartz capillery and differential pumping was used for the transient and carbon formation experiments.

A temperature-programmed technique (TP) was applied in order to study the formation of carbon species on catalyst surface. Temperature-programmed methane adsorption (TPMA) was firstly carried out in order to investigate the reaction of methane with the surface of catalyst and to form the carbon species on catalyst surface. A 5% methane in helium was introduced into the system, while the operating temperature was increased from room temperature to 1000 °C at the rate of 10 °C/min. After the system was purged with helium, TPMA was followed by temperature-programmed oxidation (TPO) in order to quantify the deposited carbon on the catalyst surface. A 10% oxygen in helium was introduced into the system and, similar to TPMA, the temperature was increased from room temperature to 1000 °C at the rate of 10 °C/min. The calibrations of CO and $CO_2$ productions were performed by injecting a known amount of these calibration gases from a loop, in an injection valve in the bypass line. The response factors were obtained by dividing the number of moles for each component over the respective areas under the peaks. This process was performed before each experiment to achieve maximal accuracy in the quantitative carbon analysis. In

Table 1
Physicochemical properties of the catalysts after reduction

| Catalyst | Ce/Zr ratio | Ni-load[a] (wt.%) | BET surface area ($m^2\ g^{-1}$) | Ni-reducibility[b] (Ni%) | Ni-dispersion[c] (Ni%) |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni/CeO_2$ | | 4.8 | 8.5 | 84.7 | 3.17 |
| Ni/Ce–$ZrO_2$ | 1/3 | 5.0 | 20 | 90.4 | 4.24 |
| Ni/Ce–$ZrO_2$ | 1/1 | 4.7 | 18 | 89.8 | 4.13 |
| Ni/Ce–$ZrO_2$ | 3/1 | 4.8 | 19 | 88.1 | 4.37 |
| $Ni/Al_2O_3$ | | 4.9 | 40 | 92.1 | 4.87 |

[a] Measured from X-ray fluorescence analysis.
[b] Measured from temperature-programmed reduction (TPR) with 5% hydrogen.
[c] Measured from temperature-programmed desorption (TPD) of hydrogen after TPR measurement.

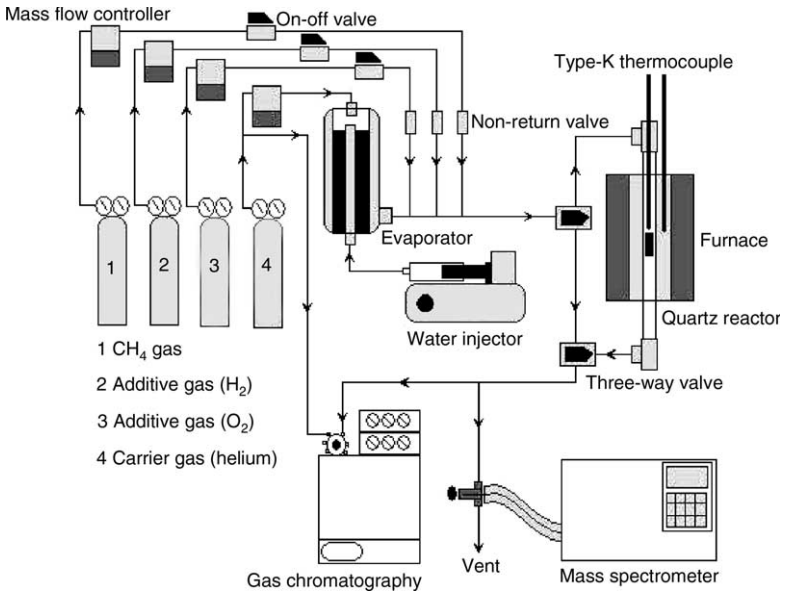



Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up.

addition to the TPO method, the amount of carbon deposition was confirmed by calculating the carbon balance of the system. The amount of carbon formation would theoretically be equal to the difference between the inlet carbon containing component ($CH_4$) and the outlet carbon containing components (CO, $CH_4$, and $CO_2$). The amount of carbon deposited per gram of catalyst is calculated by the following equation:

$$C_{\text{deposition}} = \frac{\text{mole}_{\text{carbon(in)}} - \text{mole}_{\text{carbon(out)}}}{m_{\text{catalyst}}} \quad (8)$$

## 3. Results

### 3.1. Preliminary testing

In order to avoid any limitations by intraparticle diffusion, we checked the impact of the total flow rate before the formal investigations. The total flow rate was varied between 20 and 200 $cm^3\,min^{-1}$ under a constant residence time of $5 \times 10^{-4}$ g min $cm^{-3}$. When the total flow rate was below 60 $cm^3\,min^{-1}$, the methane steam reforming rate increased with increasing the gas flow rate, suggesting that the mass transfer between the bulk gas and the catalyst particles is the rate-determining step. The steam reforming rate was almost constant in the range where the gas flow rate was higher than 80 $cm^3\,min^{-1}$, indicating that the mass transfer effect is unimportant in this flow rate range. The total flow rate was therefore kept constant at 100 $cm^3\,min^{-1}$ in all experiments. Fig. 2 shows the effect of the total gas flow rate on the reforming rate over Ni/Ce–$ZrO_2$.

The reactions on different average sizes (from 100 to 500 μm) of catalysts were carried out in order to guarantee that the experiments were carried out within the region of intrinsic kinetics. It was observed that there were no significant changes in the methane conversion for the catalyst with the particle size between 100 and 200 μm, which indicated that the intraparticle diffusion limitation was negligible in this range of operating conditions. Consequently, the catalyst diameter was kept between 100 and 200 μm in all experiments. Using these conditions, the steam reforming rate observed from the experiments should represent the intrinsic kinetics.

### 3.2. Stability and activity of Ni/Ce–$ZrO_2$ with different Ce/Zr ratios toward methane steam reforming

The steam reforming of methane over Ni/$CeO_2$ and Ni/Ce–$ZrO_2$ (with different Ce/Zr ratios) were studied at 900 °C by introducing $CH_4/H_2O$ in helium with the inlet ratio of 1.0/1.0 in order to select the most suitable catalyst for further studies. The variations in methane conversion with time at

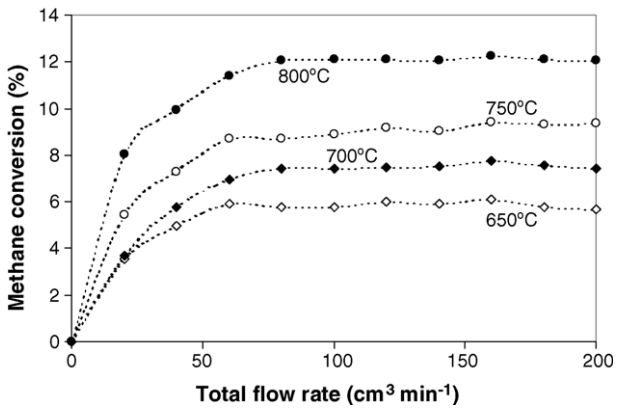



Fig. 2. Effect of the total gas flow rate on the reforming rate over Ni/Ce–$ZrO_2$ at different temperatures (3 kPa $CH_4$, 3 kPa $H_2O$).

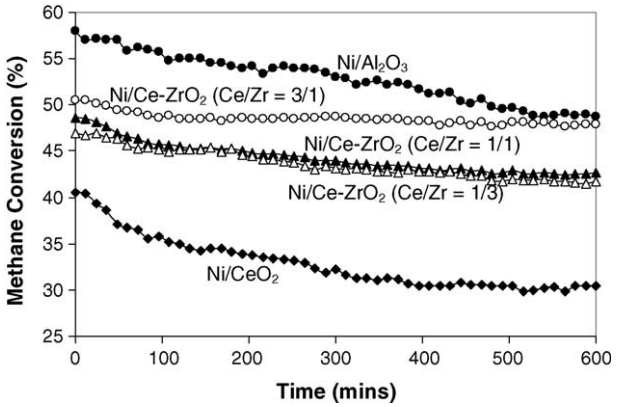



Fig. 3. Steam reforming of methane at 900 °C for different catalysts (3 kPa $CH_4$, 3 kPa $H_2O$).

900 °C for different catalysts are shown in Fig. 3. At steady state, the Ni/Ce–$ZrO_2$ with Ce/Zr ratio of 3/1 shows the best activity among Ni on ceria-based supports, its activity on a weight basis was slightly lower than that over Ni/$Al_2O_3$ due to the lower specific surface area. The steady state reforming rates of Ni/Ce–$ZrO_2$ (Ce/Zr = 3/1) and Ni/$Al_2O_3$ at 900 °C were 81.31 and 82.77 mol $kg^{-1}$ $h^{-1}$, respectively.

As one can see from Fig. 3, the activities of Ni/$Al_2O_3$ and Ni/$CeO_2$ declined with time before reaching a significantly lower steady-state rate, while the activity of Ni/Ce–$ZrO_2$ declined slightly. Catalyst stabilities expressed as a deactivation percentage are given in Table 2. The post-reaction temperature-programmed oxidation (TPO) experiments were carried out after a helium purge by introducing 10% oxygen in helium in order to determine whether the observed deactivation is due to the carbon formation. TPO experiments detected no carbon formation on the surface of Ni on ceria-based supports. In contrast, the carbon species were observed on the surface of Ni/$Al_2O_3$. Using a value of 0.026 $nm^2$ for the area occupied by a carbon atom in a surface monolayer of the basal plane in graphite [27], the total quantities of carbon deposited formed on Ni/$Al_2O_3$ were 1.39 monolayers. This amount of carbon deposited was ensured by calculating the carbon balance of the system. Regarding the calculations, the molar amount of carbon deposited per gram of Ni/$Al_2O_3$ was 1.62 mmol $g^{-1}$. By the same assumption for the area occupied by a carbon atom [18], these values are equal to 1.37 monolayers, which is in good agreement with the value observed from the TPO method. More investigations about resistance toward carbon formation will be presented in the next section.

The BET measurement results as shown in Table 2 suggest that the deactivation of Ni on ceria-based supports could be mainly due to the sintering and the slight decrease of the catalyst dispersion. The % size reduction of these catalysts agreed well with the degree of catalyst deactivation. Regarding these experimental results, Ni/Ce–$ZrO_2$ with a Ce/Zr ratio of 3/1 was selected for further investigations.

### 3.3. Resistance toward carbon formation

The resistance of Ni/Ce–$ZrO_2$ (with Ce/Zr ratio of 3/1) toward the formation of carbon species was investigated and compared to that of Ni/$Al_2O_3$. Carbon species were firstly formed on the catalyst surface by introducing 5% methane in helium (TPMA). The amount of carbon formation on the surface of each catalyst was then investigated by temperature-programmed oxidation (TPO). Figs. 4 and 5 present the comparison of TPMA and TPO respectively over both Ni/Ce–$ZrO_2$ and Ni/$Al_2O_3$.

According to Fig. 4, only hydrogen was produced from the cracking of methane on Ni/$Al_2O_3$, whereas carbon monoxide and carbon dioxide were also generated along with hydrogen from the cracking of methane on Ni/Ce–$ZrO_2$. The formations of CO and $CO_2$ are due to the gas-solid reaction of $CH_4$ on Ce–$ZrO_2$ surface (Eq. (5)). After the system was purged with helium, the amount of carbon formation on the surface of each catalyst can be determined by measuring the CO and $CO_2$ yield from TPO experiment (Fig. 5). Using a value of 0.026 $nm^2$ for the area occupied by a carbon atom in a surface monolayer of the basal plane in graphite [27], the quantities of carbon deposited on the surface of Ni/Ce–$ZrO_2$ were approximately 1.29 monolayers, whereas the quantities of carbon deposited over Ni/$Al_2O_3$ were 2.35 monolayers. Regarding the calculation of carbon balance, the values of carbon deposited from the calculation are also in good agreement with the values observed from the TPO (1.31 monolayers for Ni/Ce–$ZrO_2$, and 2.34 monolayers for Ni/$Al_2O_3$).

When a small amount of steam was added during TPMA, the amount of carbon formation was observed to decrease significantly as the steam reforming takes place. The requirements of inlet steam to eliminate all carbon formation on the surface of Ni/Ce–$ZrO_2$ and Ni/$Al_2O_3$ were compared, as presented in Table 3. Ni/Ce–$ZrO_2$ required inlet $H_2O/CH_4$ ratio of 1.0 in order to prevent the formation of carbon species on catalyst surface, whereas Ni/$Al_2O_3$ required a higher $H_2O$/

Table 2
Catalyst deactivations and some characterization results after running the reaction at 900 °C for 10 h

| Catalyst | Ce/Zr ratio | Deactivation (%) | BET after reaction ($m^2$ $g^{-1}$) | Surface area reduction (%) | Ni-load (wt.%) | Ni-dispersion (Ni%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ni/$CeO_2$ | | 24 | 6.2 | 27 | 4.8 | 3.02 |
| Ni/Ce–$ZrO_2$ | 1/3 | 11 | 18 | 10 | 4.9 | 4.21 |
| Ni/Ce–$ZrO_2$ | 1/1 | 12 | 15 | 13 | 4.7 | 4.12 |
| Ni/Ce–$ZrO_2$ | 3/1 | 5.1 | 18 | 4.5 | 4.8 | 4.32 |
| Ni/$Al_2O_3$ | | 16 | 40 | ~0 | 4.8 | 4.80 |